

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## 拒絶理由通知書

特許出願の番号	特願 2000-195890
起案日	平成15年12月16日
特許庁審査官	竹井 文雄 7922 5R00
特許出願人代理人	的場 基憲 様
適用条文	第29条第2項

この出願は、次の理由によって拒絶をすべきものである。これについて意見があれば、この通知書の発送の日から60日以内に意見書を提出して下さい。

## 理由

この出願の下記の請求項に係る発明は、その出願前日本国内において頒布された下記の刊行物に記載された発明に基いて、その出願前にその発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者が容易に発明をすることができたものであるから、特許法第29条第2項の規定により特許を受けることができない。

記（引用文献等については引用文献等一覧参照）

\*請求項1～12

\*引用文献1～4

\*備考；

引用文献1～3には、実質的に、

“永久磁石材料と軟磁性材料を複合化して成る異方性交換スプリング磁石粉末において、元素成分として、希土類元素と、遷移金属元素と、ホウ素（B）、炭素（C）、窒素（N）及び酸素（O）から成る群より選ばれた少なくとも1種の元素を含み、上記永久磁石材料及び軟磁性材料の結晶粒径が150nm以下であることを特徴とする異方性交換スプリング磁石粉末。”（本願の請求項1に係る発明）

“請求項1～4のいずれか1つの項に記載の異方性交換スプリング磁石粉末を製造するに当たり、永久磁石材料と軟磁性材料を含有する結晶質母材及び／又はアモルファス部を有する該結晶質母材を、アモルファス化工程とこれに続く結晶化工程から成る連続工程で1回以上処理することを特徴とする異方性交換スプリング磁石粉末の製造方法。”（本願の請求項5に係る発明）

が記載されている。

引用文献4には、実質的に、

“異方性交換スプリング磁石粉末を、異方性付与成形工程及び固化工程で処理

して得られる異方性交換スプリング磁石。”（本願の請求項12に係る発明の主要部）

が記載されている。

前記引用文献1～3には、他の本願各発明における、

「上記希土類元素の含有量が2～15原子%であり、ホウ素(B)、炭素(C)、窒素(N)及び酸素(O)から成る群より選ばれた少なくとも1種の元素の含有量が1～25原子%以下である」（本願請求項2）、「上記希土類元素が、ネオジウム(Nd)、プラセオジウム(Pr)及びサマリウム(Sm)から成る群より選ばれた少なくとも1種の元素である」（本願請求項3）、「上記遷移金属元素が、鉄(Fe)又はコバルト(Co)を主成分とする」（本願請求項4）、「上記アモルファス部を有する結晶質母材は、磁化の温度特性から得られるアモルファス部含有量が95%以下である」（本願請求項6）、「上記結晶化工程の際、上記アモルファス化工程でアモルファス化された結晶質母材に異方性を付与して固化成形する」（本願請求項7）、「上記アモルファス化工程を、真空中、不活性ガス中、窒素中及び有機溶媒中のいずれかで酸素を遮断した状態で行う」（本願請求項8）、「上記結晶化工程を、真空中、不活性ガス中、窒素中及び有機溶媒中のいずれかで酸素を遮断した状態で行う」（本願請求項9）、「上記結晶化工程の結晶化加熱処理温度が950℃以下である」（本願請求項10）、「上記結晶化工程の結晶化加熱処理時間が1時間以内である」（本願請求項11）

の各要件についても開示されている。

#### 引用文献等一覧

1. 特開2000-3808号公報
2. 特開平11-233322号公報
3. 特開平6-330252号公報
4. 特開平11-186016号公報

---

#### 先行技術文献調査結果の記録

・調査した分野 I P C 第7版 H 0 1 F 1 / 0 0 ~ 1 / 1 7

・先行技術文献

この先行技術文献調査結果の記録は、拒絶理由を構成するものではない。

整理番号:NM00-00057 発送番号:450708 発送日:平成15年12月19日 3/E

この拒絶理由通知の内容に関するお問い合わせがございましたら下記までご連絡下さい。

特許審査第四部インターフェイス 竹井文雄

TEL. 03 (3581) 1101 内線3520

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-003808  
(43)Date of publication of application : 07.01.2000

---

(51)Int.CI. H01F 1/053  
C22C 38/00

---

(21)Application number : 10-280557 (71)Applicant : ALPS ELECTRIC CO LTD  
INOUE AKIHISA

(22)Date of filing : 16.09.1998 (72)Inventor : KOJIMA AKINOB  
MAKINO TERUHIRO  
HATAUCHI TAKASHI  
YAMAMOTO YUTAKA  
INOUE AKIHISA

---

(30)Priority

Priority number : 09332134 Priority date : 02.12.1997 Priority country : JP

---

## (54) HARD MAGNETIC MATERIAL

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hard magnetic material having excellent hard magnetic characteristics, particularly high coercive force (iHc).

SOLUTION: The hard magnetic material has Co as a principal component, and contains element Q and Sm of one kind or more than two kinds of P, C, Si, and B, and also has an amorphous phase and a microscopic crystal phase. The microscopic crystal phase is precipitated, which has the crystal grain diameter of less than 100 nm on an average in more than 50 volume % of the microstructure. On the other hand, the mixed phase consisting of a soft magnetic phase and a hard magnetic phase is formed in the microstructure. In addition, anisotropy is provided on the crystallographic axis of the said hard magnetic phase, thereby hard magnetic material is constituted.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration] withdrawal

[Date of final disposal for application] 06.12.2001

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-3808

(P2000-3808A)

(43) 公開日 平成12年1月7日 (2000.1.7)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 01 F 1/053  
C 22 C 38/00

識別記号  
3 0 3

F I  
H 01 F 1/04  
C 22 C 38/00

B 5 E 0 4 0  
3 0 3 D

テマコート(参考)

審査請求 有 請求項の数13 FD (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願平10-280557  
(22) 出願日 平成10年9月16日 (1998.9.16)  
(31) 優先権主張番号 特願平9-332134  
(32) 優先日 平成9年12月2日 (1997.12.2)  
(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000010098  
アルプス電気株式会社  
東京都大田区雪谷大塚町1番7号  
(71) 出願人 591112625  
井上 明久  
宮城県仙台市青葉区川内元支倉35番地 川  
内住宅11-806  
(72) 発明者 小島 章伸  
東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルブ  
ス電気株式会社内  
(74) 代理人 100064908  
弁理士 志賀 正武 (外9名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬磁性材料

(57) 【要約】

【課題】 優れた硬磁性特性を備え、特に保磁力 (i H<sub>c</sub>) が大きい硬磁性材料を提供する。

【解決手段】 Co を主成分とし、P、C、Si、B のうちの 1 種または 2 種以上の元素 Q と、Sm とを含み、非晶質相と微細な結晶質相とを有し、組織の少なくとも 50 体積%以上に平均結晶粒径 100 nm 以下の微細な結晶相が析出され、また、組織中にソフト磁性相とハード磁性相との混相状態が形成され、更に、前記ハード磁性相の結晶軸に異方性が付与されたことを特徴とする硬磁性材料を採用する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{Co}$ を主成分とし、 $\text{P}$ 、 $\text{C}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{B}$ のうちの1種または2種以上の元素 $\text{Q}$ と、 $\text{Sm}$ とを含み、非晶質相と微細な結晶相とを有することを特徴とする硬磁性材料。

【請求項2】  $\text{Co}$ を主成分とし、 $\text{P}$ 、 $\text{C}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{B}$ のうちの1種または2種以上の元素 $\text{Q}$ と、 $\text{Sm}$ と、

$\text{Nb}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Hf}$ のうちの1種または2種以上の元素 $\text{M}$ と、 $\text{Sc}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{La}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Pm}$ 、 $\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Ho}$ 、 $\text{Er}$ 、 $\text{Tm}$ 、 $\text{Yb}$ 、 $\text{Lu}$ のうちの1種または2種以上の元素 $\text{R}$ と、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Au}$ のうちの1種または2種以上の元素 $\text{X}$ とのうちの少なくとも1種以上の元素を含み、

非晶質相と微細な結晶相とを有することを特徴とする硬磁性材料。

【請求項3】 請求項1または請求項2に記載の組成の合金粉末が加熱されて固化成形されたバルクであることを特徴とする硬磁性材料。

【請求項4】 前記バルクは、非晶質相の結晶化反応時に起こる軟化現象を利用して固化成形することを特徴とする請求項3に記載の硬磁性材料。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の硬磁性材料であって、組織の少なくとも50体積%以上が平均結晶粒径100nm以下の微細な結晶相であることを特徴とする硬磁性材料。

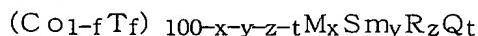
【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の硬磁性材料であって、組織中にソフト磁性相とハード磁性相との混相状態が形成されたことを特徴とする硬磁性材料。

【請求項7】 請求項6に記載の硬磁性材料であって、前記ソフト磁性相は、 $\text{bcc}-\text{Fe}$ 相、 $\text{bcc}-(\text{Fe}\text{Co})$ 相、固溶原子を含んだ $\text{D}_{20}\text{E}_3\text{Q}$ 相または残留非晶質相の少なくとも一つを含み、前記ハード磁性相は、固溶原子を含んだ $\text{E}_2\text{D}_{17}$ 相を少なくとも含むことを特徴とする硬磁性材料。ただし、 $\text{D}$ は、遷移金属のうちの少なくとも1種または2種以上の元素であり、 $\text{E}$ は、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Sc}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{La}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Pm}$ 、 $\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Ho}$ 、 $\text{Er}$ 、 $\text{Tm}$ 、 $\text{Yb}$ 、 $\text{Lu}$ のうちの1種または2種以上の元素であり、 $\text{Q}$ は、 $\text{P}$ 、 $\text{C}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{B}$ のうちの1種または2種以上の元素である。

【請求項8】 請求項6または請求項7に記載の硬磁性材料であって、前記ハード磁性相の結晶軸を配向させることにより磁気異方性が付与されたことを特徴とする硬磁性材料。

【請求項9】 請求項1～8のいずれかに記載の硬磁性材料であって、飽和磁化 $I_s$ と残留磁化 $I_r$ との比率 $I_r/I_s$ が0.6以上であることを特徴とする硬磁性材料。

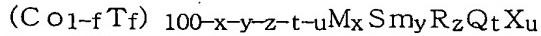
【請求項10】 請求項1～9のいずれかに記載の硬磁性材料は、下記組成式で表されることを特徴とする硬磁性材料。



但し、 $\text{T}$ は、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$ のうちの1種または2種以上の元素であり、 $\text{M}$ は、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Hf}$ のうちの1種または2種以上の元素であり、 $\text{R}$ は $\text{Sc}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{La}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Pm}$ 、 $\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Ho}$ 、 $\text{Er}$ 、 $\text{Tm}$ 、 $\text{Yb}$ 、 $\text{Lu}$ のうちの1種または2種以上の元素であり、 $\text{Q}$ は、 $\text{P}$ 、 $\text{C}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{B}$ のうちの1種または2種以上の元素であり、

$0 \leq f < 0.5$ 、 $0 \text{ 原子\%} \leq x \leq 4 \text{ 原子\%}$ 、 $8 \text{ 原子\%} \leq y \leq 16 \text{ 原子\%}$ 、 $0 \text{ 原子\%} \leq z \leq 5 \text{ 原子\%}$ 、 $0.5 \text{ 原子\%} \leq t \leq 10 \text{ 原子\%}$ 、 $8 \text{ 原子\%} \leq x + y + z \leq 16 \text{ 原子\%}$ である。

【請求項11】 請求項1～8のいずれかに記載の硬磁性材料は、下記組成式で表されることを特徴とする硬磁性材料。



但し、 $\text{T}$ は、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$ のうちの1種または2種以上の元素であり、 $\text{M}$ は、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Hf}$ のうちの1種または2種以上の元素であり、 $\text{R}$ は $\text{Sc}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{La}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Pm}$ 、 $\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Ho}$ 、 $\text{Er}$ 、 $\text{Tm}$ 、 $\text{Yb}$ 、 $\text{Lu}$ のうちの1種または2種以上の元素であり、 $\text{Q}$ は、 $\text{P}$ 、 $\text{C}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{B}$ のうちの1種または2種以上の元素であり、 $\text{X}$ は、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Au}$ のうちの1種または2種以上の元素であり、

$0 \leq f < 0.5$ 、 $0 \text{ 原子\%} \leq x \leq 4 \text{ 原子\%}$ 、 $8 \text{ 原子\%} \leq y \leq 16 \text{ 原子\%}$ 、 $0 \text{ 原子\%} \leq z \leq 5 \text{ 原子\%}$ 、 $0.5 \text{ 原子\%} \leq t \leq 10 \text{ 原子\%}$ 、 $0 \text{ 原子\%} \leq u \leq 5 \text{ 原子\%}$ 、 $8 \text{ 原子\%} \leq x + y + z \leq 16 \text{ 原子\%}$ である。

【請求項12】 請求項10または請求項11に記載の硬磁性材料であって、前記組成比を示す $f$ が、 $0.2 \leq f < 0.5$ の範囲であることを特徴とする硬磁性材料。

【請求項13】 請求項1～12に記載の硬磁性材料であって、 $\text{Nb}$ を必ず含むことを特徴とする硬磁性材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、硬磁気特性に優れた硬磁性材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 一般に、フェライト磁石やアルニコ磁石( $\text{Al-Ni-Co-Fe系磁石}$ )よりも優れた性能を有する硬磁性材料としては、 $\text{Sm-Co系磁石}$ 、 $\text{Nd-Fe-B系磁石}$ などが知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】  $\text{Nd-Fe-B系磁石}$ は、保磁力( $i\text{Hc}$ )、残留磁化( $I_r$ )、最大磁気エネルギー積( $(BH)_{max}$ )が大きく、硬磁気特性に優

れた磁石であるが、温度による磁気特性の変化が大きいために、高温で使用するセンサ等の構成材料としては使用することができないという課題があった。また、Sm-C<sub>o</sub>系磁石は、温度による磁気特性の変化は小さいが、保磁力 (iHc) がNd-F<sub>e</sub>-B系磁石よりも小さいので、特にモータやアクチュエータ等の小型の機器に使用した場合には、硬磁気特性が低下してしまうという課題があった。

【0004】本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、優れた硬磁気特性を備え、特に保磁力 (iHc) が大きい硬磁性材料を提供することを目的とする。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明は以下の構成を採用した。本発明の硬磁性材料は、C<sub>o</sub>を主成分とし、P、C、S<sub>i</sub>、Bのうちの1種または2種以上の元素Qと、Smとを含み、非晶質相と微細な結晶相とを有することを特徴とする。また、本発明の硬磁性材料は、C<sub>o</sub>を主成分とし、P、C、S<sub>i</sub>、Bのうちの1種または2種以上の元素Qと、Smと、Nb、Z<sub>r</sub>、Ta、H<sub>f</sub>のうちの1種または2種以上の元素Mと、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luのうちの1種または2種以上の元素Rと、Al、Ge、Ga、Cu、Ag、Pt、Auのうちの1種または2種以上の元素Xとのうちの少なくとも1種以上の元素を含み、非晶質相と微細な結晶相とを有することを特徴とする。更に、本発明の硬磁性材料は、先に記載の組成の合金粉末が加熱されて固化成形されたバルクであることを特徴とする。また、前記バルクは、非晶質相の結晶化反応時に起こる軟化現象を利用して固化成形されることが好ましい。

【0006】本発明の硬磁性材料は、先に記載の硬磁性材料であって、組織の少なくとも50体積%以上が平均結晶粒径100nm以下の微細な結晶相であることを特徴とする。また、本発明の硬磁性材料は、先に記載の硬磁性材料であって、組織中にソフト磁性相とハード磁性相との混相状態が形成されたことを特徴とする。更に、本発明の硬磁性材料は、先に記載の硬磁性材料であつて、前記ソフト磁性相は、bcc-F<sub>e</sub>相、bcc-(FeCo)相、固溶原子を含んだD<sub>20</sub>E<sub>3</sub>Q相または残留非晶質相の少なくとも一つを含み、前記ハード磁性相は、固溶原子を含んだE<sub>2</sub>D<sub>17</sub>相を少なくとも含むことを特徴とする。ただし、D<sub>1</sub>は、遷移金属のうちの少なくとも1種または2種以上の元素であつて好ましくはCo、Feのいずれか一方または両方である。またE<sub>1</sub>は、Sm、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luのうちの1種または2種以上の元素であり、Q<sub>1</sub>は、P、C、S<sub>i</sub>、Bのうちの1種または2種以上の元素であ

る。

【0007】本発明の硬磁性材料は、先に記載の硬磁性材料であつて、前記ハード磁性相の結晶軸を配向させることにより磁気異方性が付与されたことを特徴とする。また、本発明の硬磁性材料は、先に記載の硬磁性材料であつて、飽和磁化I<sub>s</sub>と残留磁化I<sub>r</sub>との比率 I<sub>r</sub>/I<sub>s</sub> が0.6以上であることを特徴とする。

【0008】本発明の硬磁性材料は、下記組成式で表されることを特徴とする。

10 (C<sub>o</sub>)<sub>1-f</sub>T<sub>f</sub> 100-x-y-z-tM<sub>x</sub>S<sub>y</sub>R<sub>z</sub>Q<sub>t</sub>  
但し、T<sub>f</sub>は、Fe、Niのうちの1種または2種以上の元素であり、M<sub>x</sub>は、Nb、Z<sub>r</sub>、Ta、H<sub>f</sub>のうちの1種または2種以上の元素であり、R<sub>z</sub>はSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luのうちの1種または2種以上の元素であり、Q<sub>t</sub>は、P、C、S<sub>i</sub>、Bのうちの1種または2種以上の元素であり、0≤f<0.5、0原子%≤x≤4原子%、8原子%≤y≤16原子%、0原子%≤z≤5原子%、0.5原子%≤t≤10原子%、8原子%≤x+y+z≤16原子%である。

【0009】また、本発明の硬磁性材料は、下記組成式で表されることを特徴とする。

(C<sub>o</sub>)<sub>1-f</sub>T<sub>f</sub> 100-x-y-z-t-uM<sub>x</sub>S<sub>y</sub>R<sub>z</sub>Q<sub>t</sub>X<sub>u</sub>  
但し、T<sub>f</sub>は、Fe、Niのうちの1種または2種以上の元素であり、M<sub>x</sub>は、Nb、Z<sub>r</sub>、Ta、H<sub>f</sub>のうちの1種または2種以上の元素であり、R<sub>z</sub>はSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luのうちの1種または2種以上の元素であり、Q<sub>t</sub>は、P、C、S<sub>i</sub>、Bのうちの1種または2種以上の元素であり、X<sub>u</sub>は、Al、Ge、Ga、Cu、Ag、Pt、Auのうちの1種または2種以上の元素であり、0≤f<0.5、0原子%≤x≤4原子%、8原子%≤y≤16原子%、0原子%≤z≤5原子%、0.5原子%≤t≤10原子%、0原子%≤u≤5原子%、8原子%≤x+y+z≤16原子%である。

【0010】本発明の硬磁性材料は、先に記載の硬磁性材料であつて、前記組成比を示すfが、0.2≤f<0.5の範囲であることを特徴とする。本発明の硬磁性材料は、先に記載の硬磁性材料であつて、Nbを必ず含むことを特徴とする。

【0011】前記組成比を示すxは、1原子%≤x≤3原子%の範囲であることが好ましい。また、前記組成比を示すyは、10原子%≤y≤13原子%の範囲であることが好ましい。更に、前記組成比を示すzは、2原子%≤z≤5原子%の範囲であることが好ましい。

【0012】前記組成比を示すtは、3原子%≤t≤8原子%の範囲であることが好ましい。また、前記組成比を示すuは、1原子%≤u≤3原子%の範囲であることが好ましい。更に、前記組成比を示すx+y+zは、10原子%≤x+y+z≤13原子%の範囲であることが

好ましい。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。本発明の硬磁性材料は、Coを主成分とし、P、C、Si、Bのうちの1種または2種以上の元素Qと、Smとを含み、非晶質相と微細な結晶相とを有するものである。

【0014】また、本発明の硬磁性材料は、Coを主成分とし、P、C、Si、Bのうちの1種または2種以上の元素Qと、Smと、Nb、Zr、Ta、Hfのうちの1種または2種以上の元素Mと、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luのうちの1種または2種以上の元素Rと、Al、Ge、Ga、Cu、Ag、Pt、Auのうちの1種または2種以上の元素Xとのうちの少なくとも1種以上の元素を含み、非晶質相と微細な結晶相とを有するものである。

【0015】上記の非晶質相と微細な結晶相とを有する硬磁性材料は、組織の少なくとも50体積%以上が平均結晶粒径100nm以下の微細な結晶相である。この微細な結晶質相には少なくとも、bcc-Fe相、bcc-(FeCo)相または固溶原子を含んだD<sub>20</sub>E<sub>3</sub>Q相の少なくとも一つからなる平均粒径100nm以下のソフト磁性相と、固溶原子を含んだE<sub>2</sub>D<sub>17</sub>相からなる平均粒径100nm以下のハード磁性相とが析出している。但し、ここでDは遷移金属のうちの1種または2種以上であり、特に、DはFe、Coのいずれか一方または両方であることが好ましい。また、Eは、Sm、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luのうちの1種または2種以上の元素であり、Qは、上述したように、P、C、Si、Bのうちの1種または2種以上の元素である。また、残留した非晶質相は、bcc-Fe相等と同様にソフト磁性相を形成する。更に、この硬磁性材料は、上記の微細結晶相と、残留した非晶質相とからなるナノ複相組織を形成している。

【0016】本発明の硬磁性材料は、組織中にソフト磁性相とハード磁性相との混相状態が形成されたものである。また、本発明の硬磁性材料は、前記ハード磁性相の結晶軸である磁化容易軸が配向することにより磁気異方性が付与されるものである。

【0017】また、本発明の硬磁性材料は、上記組成の合金粉末が加熱されて固化成形されたバルク状のものである。更に、本発明の硬磁性材料は、加熱されて固化成形されたバルクに熱処理が施されて、微細な結晶相が析出されたものであることが好ましい。更にまた、前記バルクは、非晶質相の結晶化反応時に起こる軟化現象を利用して固化成形されたものであることが好ましい。

【0018】具体的に、このような硬磁性材料のバルクを製造するには、まず、非晶質相を主相とする合金の粉

末(粉粒体)を用意する。この合金粉末は、非晶質相を主相とする合金を、合金溶湯から急冷して薄帯状あるいは粉末状の状態で得る工程と、上記薄帯状のものは粉碎して粉末化する工程とにより得られる。ここで得られた合金粉末の粒径としては、粒径37μm～100μm程度である。上記合金溶湯から非晶質相を主相とする合金を得る方法としては、回転ドラムに溶湯を吹き付けて急冷して薄帯状に形成する方法、溶湯を冷却用気体中に噴出して液滴状態で急冷して粉末状に形成する方法、あるいはスパッタリングやCVD法による方法等を用いることができ、本発明に用いる非晶質相を主相とする合金は、これらのいずれの方法により作製されたものであつてもよい。急冷により得られた合金薄帯あるいは合金粉末は、非晶質相からなる組織から構成されている。

【0019】ついで、得られた合金粉末を応力下において合金粉末中の非晶質相を結晶化または微細結晶質相を粒成長させると同時にあるいはこれに引き続いて圧密化することにより、上記平均結晶粒径100nm以下の微細結晶質相が析出した組織中にソフト磁性相とハード磁性相との混相状態が形成されるか、あるいは上記非晶質相からなる組織中に平均結晶粒径100nm以下の微細結晶質相が析出するとともに上記混相状態が形成され、かつ上記ハード磁性相の磁化容易軸が配向することにより磁気異方性が付与される。このように磁気異方性が付与されていると、磁化容易軸方向で使用したときに、等方性の場合と比較して、残留磁化(I<sub>r</sub>)及び最大磁気エネルギー積((BH)<sub>max</sub>)が高くなる。

【0020】合金粉末を応力下において結晶化または粒成長させる際には、一軸圧力をかけた状態で結晶化温度以上まで加熱することが好ましい。また、合金粉末を圧密化する際には、結晶化反応時に起こる軟化現象を利用して固化成形することが好ましい。ここで非晶質相を主相とする合金の結晶化反応時における軟化現象を利用して固化成形するのは、非晶質相を主相とする合金中の非晶質相を結晶化温度、またはその前段階で加熱する際に軟化現象が顕著に発現し、このような軟化現象が起こると、非晶質合金の粉末が圧力下に互いに圧着し一体化するので、この軟化した非晶質合金を固化成形することにより、高密度の硬磁性材料のバルクが得られるからである。また、圧密により固化成形するに際しては、合金粉末同士の強固な結合が得られ、しかも高い硬磁気特性を有する永久磁石が得られる点で、合金粉末として、少なくとも非晶質相を50重量%以上含む合金を用いることが好ましい。

【0021】加熱する際の昇温速度としては、3K/分以上、好ましくは10K/分以上とされる。昇温速度が3K/分未満であると、結晶粒が粗大化するため交換結合力が弱まり、硬磁気特性が劣化するため好ましくない。また、加熱温度は400℃以上、800℃以下、より好ましくは500℃以上、650℃以下である。加熱

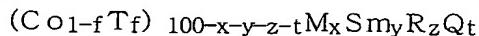
7  
温度が400°C未満では、温度が低すぎて高密度な硬磁性材料を得ることができないため好ましくない。また、加熱温度が800°Cを超えると、微細な結晶相の結晶粒が粒成長して硬磁気特性が劣化してしまうので好ましくない。更に、加熱時間は0分以上、15分以下、より好ましくは0分以上、5分以下である。加熱時間が15分を超えると、微細結晶相の結晶粒が粒成長して硬磁気特性が劣化してしまうので好ましくない。上述のような、合金粉末を固化成形する具体的な方法としては、放電プラズマ焼結法やホットプレスによる方法等を採用することができる。

【0022】更に、本発明の硬磁性材料においては、合金粉末を応力下において結晶化または粒成長させた後、圧密化と同時にまたは引き続いて400～900°C、より好ましくは600～800°Cの温度範囲で熱処理することにより、組織中に平均結晶粒径100nm以下の微細な結晶質相を主相として析出させる。これによって、硬磁気特性が発現する。ここでの熱処理温度（アニール温度）が400°C未満であると、硬磁気特性を担うE<sub>2</sub>D<sub>17</sub>相の析出量が少ないので充分な硬磁気特性が得られないで好ましくない。一方、熱処理温度が900°Cを越えると、微細結晶相の結晶粒の粒成長がおこり、硬磁気特性が低下してしまうため好ましくない。更に、熱処理時間は0分以上、15分以下、より好ましくは0分以上、5分以下である。熱処理時間が15分を超えると、微細な結晶相が粒成長して硬磁気特性が劣化してしまうので好ましくない。また、平均結晶粒径が100nm以下である微細な結晶相が組織の50体積%以上であり残部が非晶質相となるように条件を選び、しかも上記の微細結晶相中に、bcc-F<sub>e</sub>相、bcc-(FeCo)相、固溶原子を含んだD<sub>20</sub>E<sub>3</sub>Q相または残存する非晶質相の少なくとも1つであるソフト磁性相と、E<sub>2</sub>D<sub>17</sub>相を少なくとも含んだハード磁性相とが生成するようすれば、きわめて高い硬磁気特性を有する硬磁性材料が得られる。

【0023】上記の方法により得られた硬磁性材料は、飽和磁化(I<sub>s</sub>)に対する残留磁化(I<sub>r</sub>)の比率(角型比I<sub>r</sub>/I<sub>s</sub>)が0.6以上であることが強力な永久磁石とすることができる点で好ましい。また、この硬磁性材料は、上記非晶質相を主相とする合金粉末が応力下において結晶化または粒成長されたことにより、ハード磁性相の磁化容易軸が面に向し、合金に磁気異方性が付与されたものとなり、これにより、残留磁化(I<sub>r</sub>)と最大磁気エネルギー積((BH)<sub>max</sub>)が高くなる。また、この硬磁性材料からなるバルクは、非晶質合金粉末が加圧下に互いに圧着し一体化されたものであるので、磁性体粉末を結合材を用いて結着した従来のボンド磁石に比べて物的に堅固であってしかも小型で強力な硬磁性を有する永久磁石となる。また、本発明の硬磁性材料からなるバルクは、上述のように、粉末から成形するの

で各種の形状に成形することができる。よって本発明の硬磁性材料は、モータ、アクチュエータ、ロータリーエンコーダ、磁気センサ、スピーカーなどの各種の装置に使用される永久磁石として有用である。

【0024】本発明の硬磁性材料は、組成が次に示す式。



(但し、Tは、Fe、Niのうちの1種または2種以上の元素であり、Mは、Nb、Zr、Ta、Hfのうちの1種または2種以上の元素であり、RはSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luのうちの1種または2種以上の元素であり、Qは、P、C、Si、Bのうちの1種または2種以上の元素であり、0 ≤ f < 0.5、0原子% ≤ x ≤ 4原子%、8原子% ≤ y ≤ 16原子%、0原子% ≤ z ≤ 5原子%、0.5原子% ≤ t ≤ 10原子%、8原子% ≤ x + y + z ≤ 16原子%である)により表されるものである。

【0025】Coは、硬磁気特性を与えるものであり、本発明の硬磁性材料に必須の元素である。Coを含む元素Dと元素Eとを有する非晶質相は、400°C～900°Cの範囲内の適切な温度で熱処理するとき、ハード磁性相であるE<sub>2</sub>D<sub>17</sub>相と、ソフト磁性相であるbcc-F<sub>e</sub>相、bcc-(FeCo)相、固溶原子を含んだD<sub>20</sub>E<sub>3</sub>Q相または残存する非晶質相のうちの少なくとも一つの相を析出する。

【0026】上記式において、Tは、Fe、Niのうち1種または2種以上の元素を表す。これら元素Tは、残留磁化(I<sub>r</sub>)を増加させる効果があるが、元素Tの濃度をCo置換で増加させると、Coの濃度が減少して保磁力(iHc)が低下する。従って、特に飽和磁化(I<sub>s</sub>)が高い硬磁性材料が必要であれば、元素Tの添加を行い、保磁力(iHc)が大きい硬磁性材料が必要であれば、元素Tの添加を行わないようによることにより、硬磁性材料の用途に合わせて最適な硬磁気特性を備えた硬磁性材料を製造できる。また、高価なCoを安価なFeやNiに置き換えることにより、硬磁性材料の製造コストを低減することもできる。元素Tの組成比を示すfは、優れた硬磁気特性を発揮するために、0以上、0.5未満が好ましく、0.2以上、0.5未満とするのがより好ましい。

【0027】Smは、Coと同様に硬磁気特性を与えるものであり、本発明の硬磁性材料に必須の元素である。また、非晶質相を形成し易い元素である。Co(元素D)とSm(元素E)とを含む非晶質相は、400°C～900°Cの範囲内の適切な温度で熱処理するとき、ハード磁性相である(Fe、Co)<sub>17</sub>Sm<sub>2</sub>相と、ソフト磁性相であるbcc-F<sub>e</sub>相、bcc-(FeCo)相または固溶原子を含んだD<sub>20</sub>E<sub>3</sub>Q相とを析出する。また、残存する非晶質相もソフト磁性相として作用する。

40  
30  
20  
10  
50

Smの組成比を示すy(原子%)は、8原子%以上、16原子%以下であることが好ましく、10原子%以上、13原子%以下であることがより好ましい。組成比yが8原子%未満では、ハード磁性相の析出量の減少による保磁力(iHc)の低下が起り、更に非晶質相の析出量が十分でないので好ましくない。また、組成比yが16原子%を超えると、Co及び元素Tの濃度が減少して、飽和磁化(Is)が減少し、それに伴って残留磁化(Ir)が低下してしまうので好ましくない。

【0028】上記式において、RはSm以外の希土類元素であり、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、およびLuのうちの1種以上の元素を表す。元素Rは、非晶質相を形成し易い元素である。合金中に50重量%以上の十分な非晶質相を形成し、これを結晶化することによって十分量の微細な結晶相を生成させ、また良好な硬磁性特性を実現させるためには、元素Rの組成比zを、1原子%以上とする必要があり、より好ましくは2原子%以上とする。

【0029】一方、元素Rは、その組成比zを増加させることによって、得られた硬磁性材料の飽和磁化(Is)が減少する傾向を示す。高い残留磁化(Ir)を得るためにには、元素Rの組成比zを5原子%以下とする必要がある。元素Rの一部または全部をNdおよび/またはPrで構成すると、さらに高い硬磁性特性が得られる。また、この元素Rは、Smと置換可能であってD17E2相を形成し、硬磁性特性を発揮することができる。

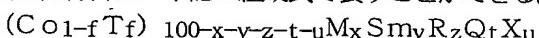
【0030】上記式において、Mは、Nb、Zr、Ta、Hfのうちの1種または2種以上の元素を表す。これら元素Mは、非晶質相の形成能が高いので、この元素Mを添加することにより、高価な元素R(希土類元素)の組成比を小さくしても十分な非晶質相を生成させることができる。ただし、元素Mの組成比x(原子%)をCo及び元素Tで置換して増加させると、得られる硬磁性材料の飽和磁化(Is)は減少する。また、元素Mの組成比xを減少させると、十分な非晶質相を形成できない。この観点から、元素Mの組成比xは、0原子%以上、4原子%以下とするのが好ましく、2原子%以上、4原子%以下とすることがより好ましい。これらの元素Mのうち、特にNbが有効である。元素Mの一部若しくは全部をNbで置換すると、硬磁性材料の保磁力(iHc)が大きくなる。

【0031】また、上述のSm、元素R及び元素Mはいずれも非晶質相を形成し易い点では共通した性質を有する元素であり、これらの元素の組成比の合計量である(x+y+z)は、8原子%以上、16原子%以下であることが好ましく、10原子%以上、13原子%以下であることがより好ましい。組成比を示す(x+y+z)が8原子%未満では、非晶質相の析出が十分でないため好ましくない。また、(x+y+z)が16原子%を超

えると、硬磁性特性が劣化してしまうので好ましくない。

【0032】上記式において、Qは、P、C、Si、Bのうちの1種または2種以上の元素であり、これら元素Qも非晶質相を形成し易い半金属である。また、Coを含む元素DとBを含む元素QとSmを含む元素Eとを有する非晶質相は、400°C~900°Cの範囲内の適切な温度で熱処理するとき、ソフト磁性相であるD<sub>20</sub>E<sub>3</sub>Q相を析出する。合金に十分量の非晶質相を形成し、これを結晶化することによって十分量の微細結晶相を得るためにには、元素Qの組成比tは、0.5原子%以上が必要であり、特に3原子%以上とすることが好ましい。ただし、元素Qの組成比t(原子%)を増加させすぎると、それに伴って、得られた硬磁性材料の飽和磁化(Is)、残留磁化(Ir)、および保磁力(iHc)が減少する傾向を示すので、良好な硬磁性特性を得るためにには、Qの組成比tは10原子%以下であることが必要であり、特に9原子%以下とすることが好ましい。

【0033】また、本発明の硬磁性材料は、Al、Ge、Ga、Cu、Ag、Pt、Auのうちの1種または2種以上の元素Xが添加されても良く、その場合の硬磁性材料は、下記の組成式で表すことができる。



(但し、Tは、Fe、Niのうちの1種または2種以上の元素であり、Mは、Nb、Zr、Ta、Hfのうちの1種または2種以上の元素であり、RはSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luのうちの1種または2種以上の元素であり、Qは、P、C、Si、Bのうちの1種または2種以上の元素であり、Xは、Al、Ge、Ga、Cu、Ag、Pt、Auのうちの1種または2種以上の元素であり、0 ≤ f < 0.5、0原子% ≤ x ≤ 4原子%、8原子% ≤ y ≤ 16原子%、0原子% ≤ z ≤ 5原子%、0.5原子% ≤ t ≤ 10原子%、0原子% ≤ u ≤ 5原子%、8原子% ≤ x + y + z ≤ 16原子%である)

【0034】この場合の元素Tの組成比を示すfは、優れた硬磁性特性を発揮するために、0以上、0.5未満が好ましく、0.2以上、0.5未満とするのがより好ましい。上記組成式中のSmの組成比を示すy(原子%)は、良好な硬磁性特性を得るために、8原子%以上、16原子%以下であることが好ましく、10原子%以上、13原子%以下であることがより好ましい。

【0035】上記組成式中の元素Rの組成比を示すz(原子%)は、優れた硬磁性特性を付与するためと、良好な非晶質相と微細な結晶質相を得るために、0原子%以上とする必要があり、より好ましくは2原子%以上とする。一方、元素Rは、その組成比zを増加させるに伴って、得られた硬磁性材料の飽和磁化(Is)が減少するので、高い残留磁化(Ir)を得るために、元素Rの組

成比 $z$ を5原子%以下とする必要がある。

【0036】上記組成式中の元素Mの組成比を示す $x$ (原子%)は、良好な硬磁気特性を得るために、0原子%以上、4原子%以下とするのが好ましく、1原子%以上、3原子%以下とすることがより好ましい。これらの元素Mのうち、特にNbが有効である。元素Mの一部若しくは全部をNbで置換すると、硬磁性材料の保磁力(iHc)が大きくなる。

【0037】また、上述のSm、元素R及び元素Mはいずれも非晶質相を形成し易い点では共通した性質を有する元素であり、これらの元素の組成比の合計量である $(x+y+z)$ は、8原子%以上、16原子%以下であることが好ましく、10原子%以上、14原子%以下であることがより好ましい。組成比を示す $(x+y+z)$ が8原子%未満では、非晶質相の析出が十分でないため好ましくない。また、 $(x+y+z)$ が16原子%を超えると、硬磁気特性が劣化してしまうので好ましくない。

【0038】上記組成式中の元素Qの組成比を示す $t$ (原子%)は、良好な非晶質相と微細な結晶質相を得るために、0.5原子%以上が必要であり、特に3原子%以上とすることが好ましい。良好な硬磁性特性を得るために、Qの組成比 $t$ は10原子%以下であることが必要であり、特に9原子%以下とすることが好ましい。

【0039】上記式において、元素Xは、Al、Ge、Ga、Cu、Ag、Pt、Auのうちの1種または2種以上の元素であり、これら元素Xは主に硬磁性材料の耐食性を向上させる。また、この元素XのうちのCu、Ag、Pt、Auは、Feに固溶しないので、熱処理によって微細な結晶相を析出させる際に、結晶粒の微細化を促進する効果を有する。更にまた、この元素XのうちのGe、Ga、Alは、微細な結晶相と非晶質相との混相状態であるナノ複相組織の形成を促進させる効果を有する。元素Xの組成比を示す $u$ (原子%)は、0原子%以上、5原子%以下であることが好ましく、1原子%以上、3原子%以下であることがより好ましい。 $u$ が5原子%を超えると、非晶質形成能が低下し、硬磁気特性も低下するので好ましくない。

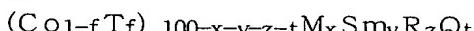
【0040】上述の硬磁性材料は、Coを主成分とし、P、C、Si、Bのうちの1種または2種以上の元素Qと、Smとを含み、非晶質相と微細な結晶質相とを有しており、微細な結晶質相と非晶質相とからなるナノ複相組織を形成しているので、優れた硬磁気特性を発揮することができる。また、上述の組成に、Nb、Zr、Ta、Hfのうちの1種または2種以上の元素Mと、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luのうちの1種または2種以上の元素Rと、Al、Ge、Ga、Cu、Ag、Pt、Auのうちの1種または2種以上の元素Xとのうちの少なくとも1種以上の元素を含んだ硬磁

性材料は、非晶質相の形成能を更に高めることができるので、より優れた硬磁気特性を発揮できる。また、上述の硬磁性材料は、上記の組成の合金粉末が加熱されて固化成形されて、微細な結晶相が析出されたものであり、好ましくは前記パルク結晶化反応時に起こる軟化現象を利用して固化成形されたものであるので、優れた硬磁気特性を発揮すると共に、各種の形状に容易に成形することができる。

【0041】上述の硬磁性材料は、組織の少なくとも50体積%以上が平均結晶粒径100nm以下の微細な結晶相であり、更に、組織中にソフト磁性相とハード磁性相との混相状態が形成されたものであるので、極めて高い硬磁気特性を有することができる。また、硬磁性材料に、ソフト磁性相とハード磁性相の特徴を付与することができる。また、前記ハード磁性相の磁化容易軸が配向することにより、磁気異方性が付与されているので、残留磁化(Ir)を高くすることができます。

【0042】上述の硬磁性材料は、飽和磁化Isと残留磁化Irとの比率 $Ir/Is$ が0.6以上であるので、最大磁気エネルギー積 $((BH)_{max})$ を大きくすることができる。

【0043】上述の硬磁性材料は、下記組成式で表されるものであるので、合金浴湯を急冷した場合には非晶質相を主相とする合金が容易に得られ、また、これを熱処理したものは微細な結晶相を析出することが可能となり、優れた硬磁気特性を発揮させることができる。即ち、



(但し、Tは、Fe、Niのうちの1種または2種以上

の元素であり、Mは、Nb、Zr、Ta、Hfのうちの1種または2種以上の元素であり、RはSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luのうちの1種または2種以上の元素であり、Qは、P、C、Si、Bのうちの1種または2種以上の元素であり、0 ≤ f < 0.5、0原子% ≤ x ≤ 4原子%、8原子% ≤ y ≤ 16原子%、0原子% ≤ z ≤ 5原子%、0.5原子% ≤ t ≤ 10原子%、8原子% ≤ x + y + z ≤ 16原子%である) または

【0044】 $(Co_{1-f}T_f)_{100-x-y-z-t-u}M_xSm_yR_zQtX_u$   
(但し、Tは、Fe、Niのうちの1種または2種以上の元素であり、Mは、Nb、Zr、Ta、Hfのうちの1種または2種以上の元素であり、RはSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luのうちの1種または2種以上の元素であり、Qは、P、C、Si、Bのうちの1種または2種以上の元素であり、Xは、Al、Ge、Ga、Cu、Ag、Pt、Auのうちの1種または2種以上の元素であり、0 ≤ f < 0.5、0原子% ≤ x ≤ 4原子%、8原子% ≤ y ≤ 16原子%、0原子% ≤ z ≤ 5原子%、0.5原子% ≤ t ≤ 10原子%、8原子% ≤ x + y + z ≤ 16原子%である) または

$\leq 5$  原子%、 $0 \leq t \leq 10$  原子%、 $0 \leq u \leq 5$  原子%、 $8 \leq x+y+x \leq 16$  原子%である)

【0044】また、上述の組成式において、組成比を示す  $f$  が、 $0.2 \leq a < 0.5$  の範囲とした場合には、より優れた硬磁気特性を発揮できる。更に、上述の硬磁性材料に、Nbを添加した場合には、硬磁性材料の保磁力( $iHc$ )を大きくすることができる。

【0045】

【実施例】(実験例1) Co、Fe、Sm、Zr及びBを原料としてそれぞれ所定量秤量し、減圧Ar雰囲気下においてこれらの原料を高周波誘導加熱装置またはアーケ放電加熱装置で溶解して、所定の組成のインゴットを作製した。このインゴットをるっぽ内に入れて溶解し、ノズルから回転しているロールに溶湯を吹き出して急速する単ロール法によって、減圧Ar雰囲気下で(Co 0.72Fe 0.28) 98-y-t Sm<sub>y</sub>Zr<sub>2</sub>B<sub>t</sub>(但し、y=6、8、10、12、14、16、t=3、5、7、9、11)なる組成の急冷薄帯を得た。また、同様にして(Co 0.72Fe 0.28) 98-y-t Sm<sub>y</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>t</sub>(但し、y=8、10、12、14、16、t=3、5、7、9)なる組成の急冷薄帯を得た。得られた急冷薄帯について、X線回折分析によって薄帯の組織の状態を調査した。更に、得られた薄帯について、VSM(振動試料型磁力計)を用い、1.5Tの印加磁場中及び真空中で室温における保磁力( $iHc$ )を測定した。結果を図1及び図2に示す。

【0046】図1に示すように、(Co 0.72Fe 0.28) 98-y-t Sm<sub>y</sub>Zr<sub>2</sub>B<sub>t</sub>なる組成の急冷薄帯については、y=8原子%以上かつt=11原子%以上、または、y=14原子%以上かつt=3原子%以上の条件では組織のほぼ全てが非晶質相となり、またy=6原子%、3原子% $\leq t \leq 9$ 原子%では結晶質相となり、それ以外の条件では非晶質相と結晶質相が混合した状態となる。従って、(Co 0.72Fe 0.28) 98-y-t Sm<sub>y</sub>Zr<sub>2</sub>B<sub>t</sub>なる組成の急冷薄帯の場合においては、合金溶湯を急冷して非晶質相を主相とする急冷薄帯を得るには、合金中のSmの濃度が少なくとも8原子%以上必要であることがわかる。これにより、M=Zrの場合、Smの濃度が8原子%以上であれば熱処理後に均一かつ微細な結晶質相を析出させることが可能となる。更に、保磁力( $iHc$ )については、どの薄帯についても64~74Oe程度であり、熱処理を施していない急冷薄帯は、保磁力( $iHc$ )が小さいことがわかる。

【0047】また、図2に示すように、(Co 0.72Fe 0.28) 98-y-t Sm<sub>y</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>t</sub>なる組成の急冷薄帯については、y=10原子%以上かつt=5原子%以上、または、y=14原子%以上かつt=3原子%以上の条件では組織のほぼ全てが非晶質相となり、それ以外の条件では非晶質相と結晶質相が混合した状態となる。従って、

(Co 0.72Fe 0.28) 98-y-t Sm<sub>y</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>t</sub>なる組成の急冷薄帯の場合においては、合金溶湯を急冷して非晶質相を主相とする急冷薄帯を得るには、合金中のSmの濃度が少なくとも10原子%以上であれば良いことがわかる。これにより、M=Nbの場合、Smの濃度が10原子%以上であれば熱処理後に均一かつ微細な結晶質相を析出させることができるとなる。更に、保磁力( $iHc$ )については、どの薄帯についても64~74Oe程度であり、熱処理を施していない急冷薄帯は、保磁力( $iHc$ )が小さいことがわかる。

【0048】(実験例2)実験例1と同様にして、(Co 0.72Fe 0.28) 83Sm<sub>10</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>5</sub>、(Co 0.72Fe 0.28) 81Sm<sub>10</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>7</sub>、(Co 0.72Fe 0.28) 79Sm<sub>10</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>9</sub>、(Co 0.72Fe 0.28) 83Sm<sub>10</sub>Zr<sub>2</sub>B<sub>5</sub>、(Co 0.72Fe 0.28) 81Sm<sub>10</sub>Zr<sub>2</sub>B<sub>7</sub>、(Co 0.72Fe 0.28) 79Sm<sub>10</sub>Zr<sub>2</sub>B<sub>9</sub>、(Co 0.72Fe 0.28) 81Sm<sub>12</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>5</sub>、(Co 0.72Fe 0.28) 79Sm<sub>12</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>7</sub>、(Co 0.72Fe 0.28) 77Sm<sub>12</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>9</sub>、(Co 0.72Fe 0.28) 81Sm<sub>12</sub>Zr<sub>2</sub>B<sub>5</sub>、(Co 0.72Fe 0.28) 79Sm<sub>12</sub>Zr<sub>2</sub>B<sub>7</sub>、(Co 0.72Fe 0.28) 85Sm<sub>8</sub>Zr<sub>2</sub>B<sub>5</sub>、(Co 0.72Fe 0.28) 83Sm<sub>8</sub>Zr<sub>2</sub>B<sub>7</sub>、(Co 0.72Fe 0.28) 79Sm<sub>14</sub>Zr<sub>2</sub>B<sub>5</sub>、(Co 0.72Fe 0.28) 77Sm<sub>14</sub>Zr<sub>2</sub>B<sub>7</sub>、(Co 0.72Fe 0.28) 75Sm<sub>14</sub>Zr<sub>2</sub>B<sub>9</sub>、(Co 0.72Fe 0.28) 79Sm<sub>12</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>7</sub>、(Co 0.66Fe 0.34) 79Sm<sub>12</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>7</sub>、(Co 0.60Fe 0.40) 79Sm<sub>12</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>7</sub>、(Co 0.72Fe 0.28) 81Sm<sub>12</sub>B<sub>7</sub>、(Co 0.72Fe 0.28) 79Sm<sub>12</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>7</sub>、(Co 0.72Fe 0.28) 77Sm<sub>12</sub>Nb<sub>4</sub>B<sub>7</sub>、(Co 0.72Fe 0.28) 81Sm<sub>12</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>5</sub>、(Co 0.66Fe 0.34) 81Sm<sub>12</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>5</sub>、(Co 0.60Fe 0.40) 81Sm<sub>12</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>5</sub>、(Co 0.72Fe 0.28) 83Sm<sub>12</sub>B<sub>5</sub>、(Co 0.72Fe 0.28) 81Sm<sub>12</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>5</sub>、(Co 0.72Fe 0.28) 79Sm<sub>12</sub>Nb<sub>4</sub>B<sub>5</sub>、なる組成の急冷薄帯を得た。次に、得られた急冷薄帯について、 $5 \times 10^{-5}$ Pa以下の赤外線イメージ炉中で、昇温速度3K/分で873K(600°C)~1173K(900°C)まで昇温し、約3分間保持する条件で熱処理することにより、微細な結晶相を析出させた薄帯試料を得た。次に、得られた薄帯試料について、VSM(振動試料型磁力計)を用い、1.5Tの印加磁場中及び真空中で室温における磁化(I<sub>1.5</sub>)、残留磁化(I<sub>r</sub>)、角形比(I<sub>r</sub>/I<sub>1.5</sub>)及び保磁力( $iHc$ )を測定した。結果を図3~12に示す。

【0049】図3において、(Co 0.72Fe 0.28) 88-t Sm<sub>10</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>t</sub>(t=5、7、9)なる組成の薄帯試料は、923K(650°C)~1073K(800°C)の熱処理温度の範囲では、硬磁気特性に大きな変化は見られず、熱処理温度依存性が見られない。一方、図4において、図3の薄帯試料のNbをZrに置換した(Co

0.72Fe0.28) 88-t Sm<sub>10</sub>Zr<sub>2</sub>B<sub>t</sub> ( $t = 5, 7, 9$ )なる組成の薄帯試料の場合には、角形比 (I<sub>r</sub>/I<sub>1.5</sub>) が 1023K (750°C) を過ぎてから次第に低下し、また、保磁力 (iHc) は 1073~1123K で極大を示していることがわかる。更に、保磁力 (iHc) については、図3に示した (Co0.72Fe0.28) 88-t Sm<sub>10</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>t</sub> の試料が、図4に示す Zr を含む試料よりも保磁力 (iHc) が大きいことがわかる。磁化 (I<sub>1.5</sub>)、残留磁化 (I<sub>r</sub>) については、Zr を含む試料が、Nb を含む試料よりも磁化 (I<sub>1.5</sub>)、残留磁化 (I<sub>r</sub>) が高くなっている。

【0050】次に、図5において、(Co0.72Fe0.28) 86-t Sm<sub>12</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>t</sub> ( $t = 5, 7, 9$ ) なる組成の試料は、熱処理温度が 923K (650°C) ~ 1023K (750°C) の範囲において、保磁力 (iHc) が 3~9 kOe を示しており、図2に示す (Co0.72Fe0.28) 88-t Sm<sub>10</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>t</sub> のものよりも保磁力 (iHc) が大きくなっていることがわかる。また、図6において、図5の薄帯試料のNbをZrに置換した (Co0.72Fe0.28) 86-t Sm<sub>12</sub>Zr<sub>2</sub>B<sub>t</sub> ( $t = 5, 7, 9$ ) なる組成の薄帯試料の場合には、保磁力 (iHc) は Nb を含む試料 (図5) よりも小さいが、磁化 (I<sub>1.5</sub>)、残留磁化 (I<sub>r</sub>) は高くなっている。

【0051】更に、図7において、(Co0.72Fe0.28) 90-t Sm<sub>8</sub>Zr<sub>2</sub>B<sub>t</sub> ( $t = 5, 7$ ) なる組成の試料は、保磁力 (iHc) が、熱処理温度 1023K (750°C) を超えて急激に増加するが、最大で 2 kOe と他の組成の試料に比べてやや低くなっている。次に、図8において、(Co0.72Fe0.28) 84-t Sm<sub>14</sub>Zr<sub>2</sub>B<sub>t</sub> ( $t = 5, 7, 9$ ) なる組成の試料は、熱処理温度が 1023K (750°C) よりも高くなると、保磁力 (iHc)、角形比 (I<sub>r</sub>/I<sub>1.5</sub>) が減少する傾向にあり、(Co0.72Fe0.28) 79Sm<sub>14</sub>Zr<sub>2</sub>B<sub>5</sub> なる組成の試料においては、熱処理温度が 923K (650°C) ~ 1023K (750°C) の範囲において、10 kOe 以上の保磁力 (iHc) が得られていることがわかる。

【0052】次に、図9において、(Co0.72Fe0.28) 83-t Sm<sub>12</sub>Nb<sub>t</sub>B<sub>5</sub> ( $t = 0, 2, 4$ ) なる組成の試料は、磁化 (I<sub>1.5</sub>)、残留磁化 (I<sub>r</sub>)、角形比 (I<sub>r</sub>/I<sub>1.5</sub>) とともに、熱処理温度が 1023K (750°C) を超えると急激に劣化していることがわかる。また、Nb の添加量に関する各特性の依存性については、t = 2 の組成の試料は磁化 (I<sub>1.5</sub>)、残留磁化 (I<sub>r</sub>) は劣るが、保磁力 (iHc) に関しては t = 4 の試料に比べて 6 kOe 以上と大きい値が得られた。また、図10において、(Co0.72Fe0.28) 81-t Sm<sub>12</sub>Nb<sub>t</sub>B<sub>7</sub> ( $t = 0, 2, 4$ ) なる組成の試料は図9の場合と同じ傾向を示し、熱処理温度が 1023K (750°C) を超えると各特性が劣化していることがわかる。また、t = 2 の組成の試料に関しては保磁力 (iHc) が

9 kOe と大きい値が得られている。

【0053】更に、図11は、Co と Fe の比率と熱処理温度による、各特性の依存性を示す図であり、(Co<sub>1-f</sub>Fe<sub>f</sub>) 79Sm<sub>12</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>7</sub> ( $f = 0, 0.28, 0.34, 0.4$ ) なる組成の試料は、Co の濃度が大きくなるにつれて磁化 (I<sub>1.5</sub>)、残留磁化 (I<sub>r</sub>) の値は減少するものの、保磁力 (iHc) は  $t = 0, 28$  と Co の濃度が最も大きい組成の試料は、熱処理温度 973K (700°C) ~ 1023K (750°C) において 10 kOe と大きな値が得られる。更に、図12は、図11と同様に (Co<sub>1-f</sub>Fe<sub>f</sub>) 81Sm<sub>12</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>5</sub> ( $f = 0, 0.28, 0.34, 0.4$ ) なる組成の試料の Co と Fe の比率と熱処理温度による、各特性の依存性を示す図である。図11と同様に、Co の濃度が大きくなるにつれて磁化 (I<sub>1.5</sub>)、残留磁化 (I<sub>r</sub>) の値は減少するものの、保磁力 (iHc) は  $f = 0, 28$  と Co の濃度が最も大きい組成の試料は、熱処理温度 923K (650°C) ~ 973K (700°C) において 7 kOe と  $f = 0, 34, 0, 4$  の組成の試料よりも大きな値が得れる。また、熱処理温度が 1023K (750°C) より大きくなると、特に、 $f = 0, 28$  の試料において、保磁力 (iHc) が急激に劣化していることがわかる。

【0054】以上のように、いずれの試料も角形比 (I<sub>r</sub>/I<sub>1.5</sub>) の値が 0.6 を超えており、ナノ複相組織を形成した交換結合磁石であることがわかる。

【0055】(実験例3) 実験例1と同様にして、(Co0.72Fe0.28) 77Sm<sub>12</sub>Zr<sub>2</sub>B<sub>9</sub>、(Co0.72Fe0.28) 81Sm<sub>12</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>5</sub> なる組成の急冷薄帯を得た。次に、得られた急冷薄帯について、昇温速度 3K/分、熱処理温度 650~850°C、保持時間 3 分の条件で熱処理して薄帯試料を得た。得られた薄帯試料の組織の状態を X 線回折分析によって調査した。結果を図13、図14 に示す。

【0056】図13 及び図14 に示すように、熱処理をする前の急冷薄帯は、ハローなパターンとなっており、非晶質相の単相であることが確認できる。熱処理温度 650°C 付近から (Fe, Co) 17Sm<sub>2</sub> 相が析出し始め、700°C を超えると (Fe, Co) 20Sm<sub>3</sub>B 相または bcc - (FeCo) 相の析出が見られる。このように、本発明の硬磁性材料は、熱処理によって微細な結晶質相が析出し始め、この結晶質相は、ハード磁性相である (Fe, Co) 17Sm<sub>2</sub> 相と、ソフト磁性相である (Fe, Co) 20Sm<sub>3</sub>B 相または bcc - (FeCo) 相とを含んでいるので、良好な交換結合性を示す磁石となることがわかる。なお、ソフト磁性相である Co 相は、この回折パターンからは検出することができなかった。析出量が少ないか、結晶の成長が十分でないためと推定される。

【0057】(実験例4) 実験例1と同様にして、(Co0.72Fe0.28) 77Sm<sub>12</sub>Zr<sub>2</sub>B<sub>9</sub>、(Co0.72Fe0.28) 81Sm<sub>12</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>5</sub> なる組成の急冷薄帯を得た。得られた急冷薄帯について、昇温速度 3K/分、熱処理温度 650~850°C、保持時間 3 分の条件で熱処理して薄帯試料を得た。得られた薄帯試料の組織の状態を X 線回折分析によって調査した。結果を図13、図14 に示す。

0.28) 79Sm<sub>12</sub>Zr<sub>2</sub>B<sub>7</sub>、(Co<sub>0.72</sub>Fe<sub>0.28</sub>) 81Sm<sub>12</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>5</sub>、(Co<sub>0.72</sub>Fe<sub>0.28</sub>) 79Sm<sub>12</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>7</sub>なる組成の急冷薄帯を得た。次に、得られた急冷薄帯をローターミルを用いて大気中で粉碎することで粉末化した。得られた粉末の中で粒径3.7~10.5 μmのものを選別して後の工程に原料粉末として使用した。

【0058】約2gの前記原料粉末をWC製のダイスの内部にハンドプレスを用いて充填した後、図15に示すプラズマ焼結装置の内部に装填し、チャンバの内部を3×10<sup>-5</sup>torrの雰囲気中で上下のパンチで加圧するとともに、通電装置から原料粉末にパルス波を通電して加熱した。パルス波形は図16に示すように12パルス流した後で2パルス休止するものとし、最高4700~4800Aの電流で原料粉末を加熱した。焼結は、試料に636MPaの圧力をかけた状態で室温から600℃まで試料を加熱させて約8分間保持することにより焼結と熱処理とを同時に行つた。このようにして、図17

(a) 及び図17(b)に示すような、Z方向に圧力をかけた一辺が4mmである立方体のバルク試料と、1×2×4mmの立方体のバルク試料を得た。

【0059】焼結と熱処理に用いたプラズマ焼結装置は、図15に示すように、WC製のダイス1と、このダイス1の内部に挿入されるWC製の上パンチ2および下パンチ3と、上記ダイス1の外部に設けられたWC製の外枠ダイス8と、下パンチ3を支え、パルス電流を流す際の一方の電極ともなる基台4と、上パンチ2を下側に押圧し、パルス電流を流す他方の電極となる基台5と、上下のパンチ2、3に挟まれた上記合金粉末6の温度を測定する熱電対7を主体として構成されている。図15に示した放電プラズマ焼結装置を用いて目的とするバルクを作製するには、例えば、合金粉末6を上下のパンチ

2、3の間に投入し、放電プラズマ焼結装置の内部を真空引きするとともに、パンチ2、3で上下から圧力を加えて成形すると同時に、例えば図16に示すようなパルス電流を合金粉末6に印加して、非晶質相を主相とする合金の結晶化温度またはその付近の温度で所定時間加熱し、応力下で結晶化させることによって得られる。

【0060】得られたバルク試料の硬磁気特性を表1及び表2に示し、焼結温度、圧力、密度及び相対密度を表3に示す。また、各組成のバルクのz方向での磁気特性を表4に示す。さらに、B-Hループを図18~25に示す。表1及び表2から明らかなように、各試料とも、X軸、Y軸方向よりもZ軸方向での各測定値(1.5Tの印加磁場における磁化(I<sub>1.5</sub>)、残留磁化(I<sub>r</sub>)、角形比(I<sub>r</sub>/I<sub>1.5</sub>)、保磁力(mHc)、最大磁気エネルギー積((BH)<sub>max</sub>)が高くなっていること、焼結の際の圧力をかけた方向に磁気異方性が付与されていることがわかる。従って、残留磁化(I<sub>r</sub>)を高くすることができる。更に、得られたバルクの大きさは一辺が4mmである立方体と、1×2×4mmの立方体であり、このような小型な形状でも優れた硬磁気特性を備える。また、表3より、得られたバルクの密度は高く、相対密度は90.2~95.2%であった。更に、表4より、各組成の試料は0.89~0.99(T)の磁化(I<sub>1.5</sub>)と0.52~0.68(T)の残留磁化(I<sub>r</sub>)と、4.0~9.2kOeの保磁力(mHc)と4.1~7.0(MGOe)の最大磁気エネルギー積((BH)<sub>max</sub>)とを有し、優れた硬磁気特性を有していることがわかる。

【0061】

30 【表1】

合金組成	バルクサイズ (mm)	I <sub>1.5</sub> (T)			Ir (T)			Ir / I <sub>1.5</sub>		
		X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
(Co <sub>0.72</sub> Fe <sub>0.28</sub> ) <sub>77</sub> Sm <sub>12</sub> Zr <sub>2</sub> B <sub>9</sub>	4×4×4	8120	8100	8290	5590	5590	5760	0.69	0.69	0.70
(Co <sub>0.72</sub> Fe <sub>0.28</sub> ) <sub>79</sub> Sm <sub>12</sub> Zr <sub>2</sub> B <sub>7</sub>	4×4×4	8730	8770	9010	5760	5770	6263	0.66	0.66	0.70
(Co <sub>0.72</sub> Fe <sub>0.28</sub> ) <sub>77</sub> Sm <sub>12</sub> Zr <sub>2</sub> B <sub>9</sub>	1×2×4	—	—	8550	—	—	5900	—	—	0.69
(Co <sub>0.72</sub> Fe <sub>0.28</sub> ) <sub>79</sub> Sm <sub>12</sub> Zr <sub>2</sub> B <sub>7</sub>	1×2×4	—	—	9460	—	—	9540	—	—	0.69
(Co <sub>0.72</sub> Fe <sub>0.28</sub> ) <sub>81</sub> Sm <sub>12</sub> Nb <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	4×4×4	9390	9410	9130	6540	6550	6520	0.70	0.70	0.71
(Co <sub>0.72</sub> Fe <sub>0.28</sub> ) <sub>79</sub> Sm <sub>12</sub> Nb <sub>2</sub> B <sub>7</sub>	4×4×4	8621	8630	8610	6070	6080	6220	0.70	0.70	0.72

【0062】

【表2】

合金組成	バルク サイズ (mm)	mHc(kOe)			(BH) <sub>max</sub> (MGoe)		
		X	Y	Z	X	Y	Z
(Co <sub>0.72</sub> Fe <sub>0.28</sub> ) <sub>77</sub> Sm <sub>12</sub> Zr <sub>2</sub> B <sub>9</sub>	4×4×4	4.76	4.76	4.90	4.06	4.04	4.53
(Co <sub>0.72</sub> Fe <sub>0.28</sub> ) <sub>79</sub> Sm <sub>12</sub> Zr <sub>2</sub> B <sub>7</sub>	4×4×4	10.0	10.0	9.79	5.46	5.47	7.03
(Co <sub>0.72</sub> Fe <sub>0.28</sub> ) <sub>77</sub> Sm <sub>12</sub> Zr <sub>2</sub> B <sub>9</sub>	1×2×4	—	—	4.65	—	—	5.01
(Co <sub>0.72</sub> Fe <sub>0.28</sub> ) <sub>79</sub> Sm <sub>12</sub> Zr <sub>2</sub> B <sub>7</sub>	1×2×4	—	—	9.84	—	—	7.84
(Co <sub>0.72</sub> Fe <sub>0.28</sub> ) <sub>81</sub> Sm <sub>12</sub> Nb <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	4×4×4	6.72	6.68	6.91	5.91	5.91	6.93
(Co <sub>0.72</sub> Fe <sub>0.28</sub> ) <sub>79</sub> Sm <sub>12</sub> Nb <sub>2</sub> B <sub>7</sub>	4×4×4	8.63	8.62	9.01	5.72	5.70	6.93

【0063】

【表3】

合金組成	焼結温度 (K)	焼結圧力 (MPa)	密度 ( $\times 10^{-3}$ kg/m <sup>3</sup> )	相対密度 (%)
(Co <sub>0.72</sub> Fe <sub>0.28</sub> ) <sub>79</sub> Sm <sub>12</sub> Zr <sub>2</sub> B <sub>7</sub>	873	636	7.75	93.4
(Co <sub>0.72</sub> Fe <sub>0.28</sub> ) <sub>77</sub> Sm <sub>12</sub> Zr <sub>2</sub> B <sub>9</sub>	873	636	7.90	95.2
(Co <sub>0.72</sub> Fe <sub>0.28</sub> ) <sub>81</sub> Sm <sub>12</sub> Nb <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	873	636	7.51	90.5
(Co <sub>0.72</sub> Fe <sub>0.28</sub> ) <sub>79</sub> Sm <sub>12</sub> Nb <sub>2</sub> B <sub>7</sub>	873	636	7.49	90.2

【0064】

【表4】

合金組成	I <sub>1.5</sub> (T)	I <sub>r</sub> (T)	I <sub>r</sub> /I <sub>1.5</sub>	iHc(kOe)	(BH) <sub>max</sub> (MGoe)
(Co <sub>0.72</sub> Fe <sub>0.28</sub> ) <sub>79</sub> Sm <sub>12</sub> Ta <sub>2</sub> B <sub>7</sub>	0.94	0.66	0.70	6.3	6.0
(Co <sub>0.72</sub> Fe <sub>0.28</sub> ) <sub>79</sub> Sm <sub>10</sub> Nd <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> B <sub>7</sub>	0.97	0.59	0.61	9.2	5.8
(Co <sub>0.72</sub> Fe <sub>0.28</sub> ) <sub>77</sub> Sm <sub>12</sub> Nd <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> B <sub>7</sub>	0.99	0.68	0.69	4.8	5.1
(Co <sub>0.72</sub> Fe <sub>0.28</sub> ) <sub>79</sub> Sm <sub>10</sub> Pr <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> B <sub>7</sub>	0.93	0.62	0.67	6.0	7.2
(Co <sub>0.72</sub> Fe <sub>0.28</sub> ) <sub>79</sub> Sm <sub>10</sub> Pr <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> B <sub>7</sub>	0.98	0.63	0.64	5.4	5.9
(Co <sub>0.72</sub> Fe <sub>0.28</sub> ) <sub>79</sub> Sm <sub>12</sub> Pr <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	0.97	0.63	0.65	6.0	7.0
(Co <sub>0.72</sub> Fe <sub>0.28</sub> ) <sub>81</sub> Sm <sub>8</sub> Nd <sub>6</sub> Nb <sub>1</sub> B <sub>4</sub>	0.99	0.61	0.62	5.2	6.3
(Co <sub>0.72</sub> Fe <sub>0.28</sub> ) <sub>79</sub> Sm <sub>10</sub> Hf <sub>3</sub> Nb <sub>1</sub> B <sub>7</sub>	0.89	0.52	0.58	5.5	6.3
(Co <sub>0.72</sub> Fe <sub>0.28</sub> ) <sub>79</sub> Sm <sub>14</sub> Nd <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> B <sub>3</sub>	0.97	0.64	0.66	5.0	5.9
(Co <sub>0.72</sub> Fe <sub>0.28</sub> ) <sub>77</sub> Sm <sub>14</sub> Nd <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> B <sub>3</sub>	0.90	0.58	0.64	7.0	5.9
(Co <sub>0.72</sub> Fe <sub>0.28</sub> ) <sub>79</sub> Sm <sub>12</sub> Nd <sub>2</sub> Ce <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> B <sub>3</sub>	0.98	0.68	0.69	4.9	5.2
(Co <sub>0.72</sub> Fe <sub>0.28</sub> ) <sub>79</sub> Sm <sub>8</sub> Pr <sub>2</sub> Y <sub>4</sub> Nd <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> B <sub>3</sub>	0.99	0.63	0.64	4.0	4.1

【0065】(実験例5) 実験例1と同様にして、(Co<sub>0.72</sub>Fe<sub>0.28</sub>)<sub>77</sub>Sm<sub>12</sub>Zr<sub>2</sub>B<sub>9</sub>、(Co<sub>0.72</sub>Fe<sub>0.28</sub>)<sub>79</sub>Sm<sub>12</sub>Zr<sub>2</sub>B<sub>7</sub>、(Co<sub>0.72</sub>Fe<sub>0.28</sub>)<sub>81</sub>Sm<sub>12</sub>Zr<sub>2</sub>B<sub>5</sub>、(Co<sub>0.72</sub>Fe<sub>0.28</sub>)<sub>81</sub>Sm<sub>12</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>5</sub>、(Co<sub>0.72</sub>Fe<sub>0.28</sub>)<sub>79</sub>Sm<sub>12</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>7</sub>、(Co<sub>0.72</sub>Fe<sub>0.28</sub>)<sub>77</sub>Sm<sub>12</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>9</sub>、(Co<sub>0.72</sub>Fe<sub>0.28</sub>)<sub>81</sub>Sm<sub>10</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>7</sub>、(Co<sub>0.72</sub>Fe<sub>0.28</sub>)<sub>79</sub>Sm<sub>10</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>9</sub>なる組成の急冷薄帯を得た。次に、得られた急冷薄帯に

について、 $5 \times 10^{-5}$ Pa以下の赤外線イメージ炉中で、昇温速度3K/分で873K(600°C)～1173K(900°C)まで昇温し、約3分間保持する条件で熱処理することにより、微細な結晶相を析出させた薄帯試料を得た。次に、得られた薄帯試料について、透過型電子顕微鏡(TEM)により、微細な結晶相の平均粒径を測定した。結果を表5に示す。

【0066】表5から明らかなように、熱処理温度が6

0°C以上の薄帯試料では、結晶粒の平均粒径が約50μmとなり、微細な結晶質相が析出していることがわかる。

【0067】  
【表5】

合金組成	熱処理温度(°C)	平均結晶粒径(nm)
(Co <sub>0.72</sub> Fe <sub>0.28</sub> ) <sub>77</sub> Sm <sub>12</sub> Zr <sub>2</sub> B <sub>9</sub>	700	50
(Co <sub>0.72</sub> Fe <sub>0.28</sub> ) <sub>79</sub> Sm <sub>12</sub> Zr <sub>2</sub> B <sub>7</sub>	700	40
(Co <sub>0.72</sub> Fe <sub>0.28</sub> ) <sub>81</sub> Sm <sub>12</sub> Zr <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	700	50
(Co <sub>0.72</sub> Fe <sub>0.28</sub> ) <sub>81</sub> Sm <sub>12</sub> Nb <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	600	40
(Co <sub>0.72</sub> Fe <sub>0.28</sub> ) <sub>79</sub> Sm <sub>12</sub> Nb <sub>2</sub> B <sub>7</sub>	750	50
(Co <sub>0.72</sub> Fe <sub>0.28</sub> ) <sub>77</sub> Sm <sub>12</sub> Nb <sub>2</sub> B <sub>9</sub>	700	60
(Co <sub>0.72</sub> Fe <sub>0.28</sub> ) <sub>81</sub> Sm <sub>10</sub> Nb <sub>2</sub> B <sub>7</sub>	650	60
(Co <sub>0.72</sub> Fe <sub>0.28</sub> ) <sub>79</sub> Sm <sub>10</sub> Nb <sub>2</sub> B <sub>9</sub>	700	50

【0068】(実験例6) 実験例1と同様にして (Co<sub>1-f</sub>Fe<sub>f</sub>)<sub>86-y</sub>Sm<sub>12</sub>Nb<sub>2</sub>By、 (Co<sub>0.72</sub>Fe<sub>0.28</sub>)<sub>88-x-y</sub>Sm<sub>12</sub>Nb<sub>x</sub>By、 (Co<sub>0.72</sub>Fe<sub>0.28</sub>)<sub>98-x-y</sub>Sm<sub>y</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>x</sub>、 (Co<sub>0.72</sub>Fe<sub>0.28</sub>)<sub>98-x-y</sub>Sm<sub>y</sub>Zr<sub>2</sub>B<sub>x</sub>なる組成の急冷薄帯を得た。次に得られた各急冷薄帯合金について昇温速度3K/分、熱処理温度650～850°C、保持時間3分の条件で熱処理を行い薄帯試料を得た。次に得られた試料について、Fe、Nb、B、Smの濃度を種々変更して保磁力(iHc)、残留磁化(Ir)、1.5Tの印加磁化における磁化(I<sub>1.5</sub>)を測定し、これら元素の濃度に対する各磁気特性の依存性を測定した。得られた結果を図26～図29に示す。

【0069】図26は、(Co<sub>1-f</sub>Fe<sub>f</sub>)<sub>86-y</sub>Sm<sub>12</sub>Nb<sub>2</sub>Byなる組成(y=5、7原子%)の薄帯試料について、Feの濃度(f)に対する各磁気特性の依存性を示す。図26より明らかのように、保磁力(iHc)に関しては、B濃度(y)が5原子%の試料よりも7原子%の試料の方が高く、残留磁化(Ir)と磁化(I<sub>1.5</sub>)はFe濃度(f)が多くなると上昇する傾向がある。従って、100emu/g以上の高い残留磁化(Ir)と80emu/g以上の高い磁化(I<sub>1.5</sub>)を保持したまま、1000Oe以上の保磁力(iHc)を得るために、Fe濃度(f)は少なくとも0.5以下とする良いことがわかる。

【0070】図27は、(Co<sub>0.72</sub>Fe<sub>0.28</sub>)<sub>88-x-y</sub>Sm<sub>12</sub>Nb<sub>x</sub>Byなる組成(y=5、7原子%)の薄帯試料について、Nb濃度(x)を0～5原子%の範囲で変化させたときの各磁気特性を示す。図27から明らかのように、B濃度(y)が5原子%及び7原子%の試料の両方とも、Nb濃度(x)が2～4原子%の場合に、特に高い保磁力(iHc)を示していることがわかる。図27より、高い残留磁化(Ir)と高い磁化(I<sub>1.5</sub>)を

保持しつつ、1000Oe以上の保磁力(iHc)を得るためには、Nbの濃度を0～4原子%とすると良いことがわかる。

【0071】図28は、(Co<sub>0.72</sub>Fe<sub>0.28</sub>)<sub>98-x-y</sub>Sm<sub>y</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>x</sub>なる組成(y=8、10、12原子%)の薄帯試料について、B濃度(x)を0.5～11原子%の範囲で変化させたときの各磁気特性を示す。図28から明らかのように、Sm濃度(y)が12原子%の試料では、B濃度(x)を0.5～10原子%とすることにより、高い残留磁化(Ir)と高い磁化(I<sub>1.5</sub>)を保持しつつ、1000Oeよりも高い保磁力(iHc)が得られている。特に、B濃度(x)を9原子%以下若しくは2原子%以上とすることにより、より大きな保磁力が得られることがわかる。

【0072】図29は、(Co<sub>0.72</sub>Fe<sub>0.28</sub>)<sub>98-x-y</sub>Sm<sub>y</sub>Zr<sub>2</sub>B<sub>x</sub>なる組成(y=8、10、12、14原子%)の試料のB濃度(x)を0.5～11原子%変化させたときの各磁気特性を示す。図29から明らかなように、B濃度(x)が10原子%以下の試料において、高い残留磁化(Ir)と高い磁化(I<sub>1.5</sub>)を保持しつつ、1000Oe以上の(iHc)を得ることができる。また、1000Oeの保磁力(iHc)を確実に得るために、B濃度(x)を2～10原子%とすると良いことがわかる。

【0073】(実験例7) 実験例1と同様にして、(Co<sub>0.72</sub>Fe<sub>0.28</sub>)<sub>81</sub>Nb<sub>2</sub>Sm<sub>12</sub>B<sub>5</sub>、(Co<sub>0.72</sub>Fe<sub>0.28</sub>)<sub>79</sub>Nb<sub>2</sub>Sm<sub>12</sub>B<sub>7</sub>及び(Co<sub>0.72</sub>Fe<sub>0.28</sub>)<sub>80</sub>Nb<sub>2</sub>Sm<sub>13</sub>B<sub>5</sub>なる組成の非晶質相からなる急冷薄帯を得た。次に、(Co<sub>0.72</sub>Fe<sub>0.28</sub>)<sub>79</sub>Nb<sub>2</sub>Sm<sub>12</sub>B<sub>7</sub>なる組成の急冷薄帯について、5×10<sup>-5</sup>Pa以下の赤外線イメージ炉中で、昇温速度3K/分、熱処理温度(Ta) 600°C、700°C、800°C、保持時間3分の条

件で熱処理することにより、微細な結晶相が析出されるなる薄帯試料を得た。得られた薄帯試料の組織の状態をX線回折分析にて調査した。図30に各薄帯試料のX線回折パターンを示す。

【0074】図30において、600°Cで熱処理した薄帯試料には、(Fe, Co)17Sm2相の回折ピークが観察される。また、熱処理温度が800°Cの場合には、

(Fe, Co)17Sm2相に加えて(Fe, Co)20Sm3B相の回折ピークも観察される。また、最適な熱処理温度と考えられる700°Cの場合においては、bcc-(Fe, Co)相の回折ピークは確認されなかった。従って、本実験例の薄帯試料においては、少なくともハード磁性相である(Fe, Co)17Sm2相と少なくともソフト磁性相である(Fe, Co)20Sm3B相または残留する非晶質相との交換結合特性により、磁気特性が決定されると考えられる。

【0075】次に、(Co0.72Fe0.28)81Nb2Sm12B5、(Co0.72Fe0.28)79Nb2Sm12B7及び

(Co0.72Fe0.28)80Nb2Sm13B5なる組成の急冷薄帯について、示差走査型熱量計(Differential Scanning Calorimeter:以下DSCと称す。)により700K(427°C)~1100K(827°C)の間のDSC曲線を測定した。結果を図31に示す。図31では、各急冷薄帯において、約850K~950Kの間で2つの発熱ピーク(図中○印)が観察される。例えば(Co0.72Fe0.28)79Nb2Sm12B7なる組成の急冷薄帯において、図31のDSC曲線と図30のX線回折パターンを併せて考察すると、図31における約873K(600°C)付近の発熱ピークは主に(Fe, Co)17Sm2相が析出した際の発熱によるものと推定され、約930K(657°C)付近の発熱ピークは主に(Fe, Co)20Sm3B相が析出した際の発熱によるものと推定される。

【0076】図32には、(Co0.72Fe0.28)81Nb2Sm12B5及び(Co0.72Fe0.28)79Nb2Sm12B7なる組成の急冷薄帯を、600~800°Cで3分間熱処理して得られた薄帯試料の磁気特性を示す。図32に示すように、熱処理温度700°Cにおいて保磁力(iHc)が極大値を示しており、保磁力(iHc)に関しては700°Cの熱処理温度が最適であることが判る。これは、図31の結果と併せて考察すると、熱処理温度700°Cにおいてはハード磁性相である(Fe, Co)17Sm2相が適度に析出して粒成長していることにより硬磁気特性が良好になったためと考えられる。熱処理温度が700°C未満及び700°Cを越えた場合の保磁力(iHc)が低い値を示しているが、これは、700°C未満では(Fe, Co)17Sm2相の析出量が残留する非晶質相(ソフト磁性相)よりも少なく充分な硬磁気特性が發揮されないためであり、700°Cを越えると(Fe, Co)20Sm3B相からなる結晶粒が肥大化して硬磁気特

性が低下するからである。このような保磁力と熱処理温度との関係は、特に(Co0.72Fe0.28)79Nb2Sm12B7なる組成の場合に明確である。

【0077】熱処理温度と(Fe, Co)17Sm2相の結晶粒の大きさの関係については、図30及び図31の結果からも推測することができる。即ち、(Co0.72Fe0.28)79Nb2Sm12B7なる組成の薄帯試料においては、上述のように657°C付近で発熱ピークが観察されて(Fe, Co)20Sm3B相が析出していると推定されているが(図31)、図30に示す熱処理温度700°Cでの回折パターンにおいては(Fe, Co)20Sm3B相が観察されていない。従って、700°C未満においてソフト磁性相である(Fe, Co)20Sm3B相の結晶粒は粒径が小さく析出量も少ないと考えられる。一方、図30に示すように熱処理温度800°Cでの回折パターンにおいては、(Fe, Co)20Sm3B相の回折ピークが多数観察されており、(Fe, Co)20Sm3B相の結晶粒が肥大化して析出量も多いことが容易に推測され、硬磁気特性の劣化の原因であると考えられる。

【0078】図32における残留磁化(Ir)及び角形比(Ir/Is)は、熱処理温度の上昇と共に徐々に低下しているもののその変化量は小さく、保磁力(iHc)よりも熱処理温度の影響が小さい。従って、残留磁化(Ir)、角形比(Ir/Is)については熱処理温度500°Cよりも700°Cの場合がやや低いが、700°Cにおいて保磁力(iHc)が最大値を示すために、上述の組成の薄帯試料における最適な熱処理温度は700°Cであると考えられる。

【0079】図33には、(Co0.72Fe0.28)81Nb2Sm12B5及び(Co0.72Fe0.28)79Nb2Sm12B7なる組成の各急冷薄帯を700°Cで3分間熱処理して微細結晶質相を析出させて得られた薄帯試料の磁化曲線(BHループ)を示す。図33の磁化曲線上には、段差等の特異な変曲点が観察されず、ハード磁性相単相からなる磁性体と同様な磁化曲線が得られている。この原因としては、本発明の硬磁性材料にはソフト磁性相とハード磁性相が混在して存在するが、これら微細なソフト磁性相の磁化回転が、微細なハード磁性相により磁気的に結合されてハード磁性相に強く拘束されている結果であると考えられる。こうしたハード磁性相単相からなる磁性体と同様な磁化曲線を示す特性、すなわち交換結合特性(交換スプリング特性)を有していることから、本発明の硬磁性材料は優れた硬磁気特性を発揮するものである。

【0080】(実験例8)実験例1と同様にして、(Co0.72Fe0.28)98-y-tNb2Sm<sub>y</sub>B<sub>t</sub>(但し、y=1.1~1.6原子%、t=3~9原子%である)なる組成の急冷薄帯を得た。上記急冷薄帯について、5×10<sup>-5</sup>Pa以下の赤外線イメージ炉中で、昇温速度3K/分、熱処理温度(Ta)700°C、保持時間3分の条件で熱処

理することにより、微細な結晶相が析出されてなる薄帯試料を得た。これら薄帯試料の組成と、保磁力 ( $iH_c$ )、残留磁化 ( $I_r$ ) 及び最大磁気エネルギー積 ( $(BH)_{max}$ ) との関係を図34及び図35に示す。

【0081】図34に示すように、 $y + t = 18$ 原子% ( $Sm$ と $B$ の合計量) を満たす組成の場合に、 $650kA/m$ 以上の高い保磁力 ( $iH_c$ ) が得られていることがわかる。このように $B$ を添加することにより、比較的低い $Sm$ 濃度においても高い保磁力が得られることがわかる。また、図35に示すように、( $C_{0.72}Fe_{0.28}$ ) $98-y-tNb_2Sm_yB_t$ において、少なくとも $13$ 原子% $\leq y \leq 15$ 原子%、かつ $3$ 原子% $\leq t \leq 7$ 原子%であれば、最大磁気エネルギー積 ( $(BH)_{max}$ )  $\geq 60kJ/m^3$ を得ることができ、 $11$ 原子% $\leq y \leq 15$ 原子%、かつ $3$ 原子% $\leq t \leq 5$ 原子%であれば、最大磁気エネルギー積 ( $(BH)_{max}$ )  $\geq 70kJ/m^3$ を得ることができ、優れた硬磁性特性を有していることがわかる。

【0082】(実験例9) 実験例1と同様にして、( $C_{0.72}Fe_{0.28}$ ) $79Nb_2Sm_{12}B_7$ なる組成の急冷薄帯を得た。上記急冷薄帯について、 $5 \times 10^{-5}Pa$ 以下の赤外線イメージ炉中で、昇温速度 $3K/\text{分}$ 、熱処理温度 ( $T_a$ )  $700^\circ C$ 、保持時間3分の条件で熱処理することにより、微細な結晶相が析出されてなる薄帯試料を得

分析位置	Fe (原子%)	Co (原子%)	Sm (原子%)	Nb (原子%)
結晶質相1	23.0	64.6	12.1	0.3
結晶質相2	27.4	62.8	8.0	1.8
非晶質相3	9.6	72.4	13.8	4.2

【0086】(実験例10) 実験例1と同様にして、( $C_{0.72}Fe_{0.28}$ ) $83-xSm_{12}Nb_xB_5$ 、( $C_{0.72}Fe_{0.28}$ ) $81-xSm_{12}Nb_xB_7$ 、( $C_{0.72}Fe_{0.28}$ ) $80-xSm_{13}Nb_xB_7$ 、(但し、 $x=0\sim 4$ 原子%)なる組成の急冷薄帯を得た。上記急冷薄帯について、 $5 \times 10^{-5}Pa$ 以下の赤外線イメージ炉中で、昇温速度 $3K/\text{分}$ 、熱処理温度 ( $T_a$ )  $700^\circ C$ 、保持時間3分の条件で熱処理することにより、微細な結晶相を析出させた薄帯試料を得た。各薄帯試料について、 $Nb$ 濃度 ( $x$ ) と磁気特性との関係を図40に示す。図40から明らかなように、 $Nb$ を $1\sim 2$ 原子%添加することにより、硬磁気特性が向上することがわかる。

【0087】(実験例11) 組成が、( $C_{0.72}Fe_{0.28}$ ) $81Sm_{12}Nb_2B_5$ 、( $C_{0.72}Fe_{0.28}$ ) $79Sm$

組成	密度 ( $g/cm^3$ )	$I_{1.5}(T)$	$I_r(T)$	$I_r/I_{1.5}$	$iH_c(kOe)$	$(BH)_{max}$ ( $kJ/m^3$ )
( $C_{0.72}Fe_{0.28}$ ) $81Sm_{12}Nb_2B_5$	7.50	0.91	0.65	0.71	7.1	55
( $C_{0.72}Fe_{0.28}$ ) $79Sm_{12}Nb_2B_7$	8.0	0.87	0.64	0.74	14.4	67
( $C_{0.72}Fe_{0.28}$ ) $80Sm_{13}Nb_2B_5$	7.85	0.82	0.63	0.77	17.4	66

た。この薄帯試料について、透過型電子顕微鏡 (TEM) により組織を観察した。図36には組織のTEM写真を示す。また、図36に示す番号1、2、3の近傍の原子配列の状態を電子線回折により分析した。結果を図37～図39に示す。

【0083】図37～図39に示す電子線回折の回折スポットの分布形態から明らかのように、番号1及び2の近傍は結晶質相であり、番号3近傍は非晶質相 (非晶質相3) であることが判る。また、番号1近傍の結晶質相 (結晶質相1) の結晶粒径は約 $60nm$ であり、番号2の結晶質相 (結晶質相2) の結晶粒径は約 $20nm$ であった。結晶質相1が結晶質相2に比較して結晶粒径が大きいのは、結晶質相1が結晶質相2よりも先に析出したためと考えられる。

【0084】ここで、結晶質相1、結晶質相2及び非晶質相3における組成を、エネルギー分散型X線分析法 (EDS : Energy Dispersive Spectrometry) により分析した。結果を表6に示す。表6から、結晶質相1及び2は、共にハード磁性相である ( $Fe, Co$ ) $_{17}Sm_2$  相であることがわかる。また、結晶質相1及び2と非晶質相3とを比較すると、 $Nb$ が非晶質相3に濃縮されていることがわかる。

#### 【0085】

##### 【表6】

【0086】(実験例10) 実験例1と同様にして、( $C_{0.72}Fe_{0.28}$ ) $83-xSm_{12}Nb_xB_5$ 、( $C_{0.72}Fe_{0.28}$ ) $81-xSm_{12}Nb_xB_7$ 、( $C_{0.72}Fe_{0.28}$ ) $80-xSm_{13}Nb_xB_7$ であること以外は実験例4と同様にして、 $4 \times 4 \times 4m$ mの大きさの立方体のバルク試料を得た。得られたバルク試料の密度、及びZ軸方向 (圧力をかけた方向) での磁気特性を表7に示す。表7から明らかのように、各薄帯試料は、角形比 ( $I_r/I_{1.5}$ ) が $0.7$ 以上であり、磁化 ( $I_{1.5}$ ) が $0.82\sim 0.91(T)$ であり、残留磁化 ( $I_r$ ) が $0.63\sim 0.65(T)$ であり、の残留磁化 ( $I_r$ ) と、保磁力 ( $iH_c$ ) が $7.1\sim 17.4(kOe)$ であり、最大磁気エネルギー積 ( $(BH)_{max}$ ) が $55\sim 66kJ/m^3$ であり、優れた硬磁気特性を示すことがわかる。

#### 【0088】

##### 【表7】

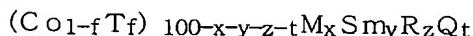
硬磁性材料は、Coを主成分とし、P、C、Si、Bのうちの1種または2種以上の元素Qと、Smとを含み、急冷直後において非晶質相を主相とする合金が熱処理されて微細な結晶相が析出されたものであり、微細な結晶質相と残留した非晶質相とからなるナノ複相組織を形成しているので、優れた硬磁気特性を発揮することができる。また、上述の組成に、Nb、Zr、Ta、Hfのうちの1種または2種以上の元素Mと、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luのうちの1種または2種以上の元素Rと、Al、Ge、Ga、Cu、Ag、Pt、Auのうちの1種または2種以上の元素Xとのうちの少なくとも1種以上の元素を含んだ硬磁性材料は、非晶質相の形成能を更に高めることができるので、より優れた硬磁気特性を発揮できる。

【0090】また、上述の硬磁性材料は、上記の組成の合金粉末が加熱されて固化成形されて、微細な結晶相が析出されたものであり、好ましくは前記バレクが結晶化反応時に起こる軟化現象を利用して固化成形されたものであるので、優れた硬磁気特性を発揮すると共に、各種の形状に容易に成形することができる。

【0091】本発明の硬磁性材料は、組織の少なくとも50体積%以上が平均結晶粒径100nm以下の微細な結晶相であり、更に、組織中に少なくともbcc-Fe相、bcc-(FeCo)相、固溶原子を含んだD<sub>20</sub>E<sub>3</sub>Q相または残留する非晶質相のうちの少なくとも一相を含むソフト磁性相と、少なくとも固溶原子を含んだE<sub>2</sub>D<sub>17</sub>相を含むハード磁性相との混相状態が形成されたものであるので、極めて高い硬磁気特性を有することができる。また、硬磁性材料に、ソフト磁性相とハード磁性相とのそれぞれの特性を付与することができる。また、前記ハード磁性相の磁化容易軸が配向して磁気異方性が付与されているので、磁化容易軸方向に対する残留磁化(I<sub>r</sub>)を高くすることができる。

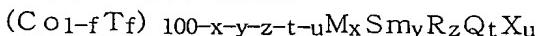
【0092】本発明の硬磁性材料は、飽和磁化I<sub>s</sub>と残留磁化I<sub>r</sub>との比率I<sub>r</sub>/I<sub>s</sub>が0.6以上であるので、最大磁気エネルギー積((BH)<sub>max</sub>)を大きくすることが可能となり、この硬磁性材料を小さい形状で使用した場合においても、優れた硬磁気特性を発揮できる。

【0093】本発明の硬磁性材料は、下記組成式で表されるものであるので、合金浴湯を急冷した場合には非晶質相を主相とする合金が容易に得られ、また、これを熱処理したものは微細な結晶相を析出することが可能となり、優れた硬磁気特性を発揮させることができる。即ち、



(但し、Tは、Fe、Niのうちの1種または2種以上の元素であり、Mは、Nb、Zr、Ta、Hfのうちの1種または2種以上の元素であり、RはSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luのうちの1種または2種以上の元素Rと、Al、Ge、Ga、Cu、Ag、Pt、Auのうちの1種または2種以上の元素Xとのうちの少なくとも1種以上の元素を含んだ硬磁性材料は、非晶質相の形成能を更に高めることができるので、より優れた硬磁気特性を発揮できる。

a、Ce、Pr、Nd、Pm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luのうちの1種または2種以上の元素であり、Qは、P、C、Si、Bのうちの1種または2種以上の元素であり、0≤f<0.5、0原子%≤x≤4原子%、8原子%≤y≤16原子%、0原子%≤z≤5原子%、0.5原子%≤t≤10原子%、0原子%≤u≤5原子%、8原子%≤x+y+z≤16原子%である) または、



(但し、Tは、Fe、Niのうちの1種または2種以上の元素であり、Mは、Nb、Zr、Ta、Hfのうちの1種または2種以上の元素であり、RはSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luのうちの1種または2種以上の元素であり、Qは、P、C、Si、Bのうちの1種または2種以上の元素であり、Xは、Al、Ge、Ga、Cu、Ag、Pt、Auのうちの1種または2種以上の元素であり、0≤f<0.5、0原子%≤x≤4原子%、8原子%≤y≤16原子%、0原子%≤z≤5原子%、0.5原子%≤t≤10原子%、0原子%≤u≤5原子%、8原子%≤x+y+z≤16原子%である)

【0094】また、上述の組成式において、組成比を示すfが、0.2≤f<0.5の範囲とした場合には、より優れた硬磁気特性を発揮できる。更に、本発明の硬磁性材料に、Nbを添加した場合には、硬磁性材料の保磁力(iHc)を大きくすることができます。本発明の硬磁性材料は、優れた硬磁気特性を有するので、モータ、アクチュエータ、ロータリーエンコーダ、磁気センサ、スピーカ等に好適に用いることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 (Co<sub>0.72</sub>Fe<sub>0.28</sub>)<sub>98-y-t</sub>Sm<sub>y</sub>Zr<sub>2</sub>B<sub>t</sub>  
(但し、y=6、8、10、12、14、16、t=3、5、7、9、11) なる組成の急冷薄帯の組織の状態及び保磁力(iHc)を示す図である。

【図2】 (Co<sub>0.72</sub>Fe<sub>0.28</sub>)<sub>98-y-t</sub>Sm<sub>y</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>t</sub>  
(但し、y=8、10、12、14、16、t=3、5、7、9) なる組成の急冷薄帯の組織の状態及び保磁力(iHc)を示す図である。

【図3】 (Co<sub>0.72</sub>Fe<sub>0.28</sub>)<sub>83</sub>Sm<sub>10</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>5</sub>、  
(Co<sub>0.72</sub>Fe<sub>0.28</sub>)<sub>81</sub>Sm<sub>10</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>7</sub>及び(Co<sub>0.72</sub>Fe<sub>0.28</sub>)<sub>79</sub>Sm<sub>10</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>9</sub>なる組成の薄帯試料の磁化(I<sub>1.5</sub>)、残留磁化(I<sub>r</sub>)、角形比(I<sub>r</sub>/I<sub>1.5</sub>)、保磁力(iHc)の熱処理温度依存性を示す図である。

【図4】 (Co<sub>0.72</sub>Fe<sub>0.28</sub>)<sub>83</sub>Sm<sub>10</sub>Zr<sub>2</sub>B<sub>5</sub>、  
(Co<sub>0.72</sub>Fe<sub>0.28</sub>)<sub>81</sub>Sm<sub>10</sub>Zr<sub>2</sub>B<sub>7</sub>及び(Co<sub>0.72</sub>Fe<sub>0.28</sub>)<sub>79</sub>Sm<sub>10</sub>Zr<sub>2</sub>B<sub>9</sub>なる組成の薄帯試料の磁化(I<sub>1.5</sub>)、残留磁化(I<sub>r</sub>)、角形比(I<sub>r</sub>/I<sub>1.5</sub>)、保磁力(iHc)の熱処理温度依存性を示す

50 I<sub>1.5</sub>、保磁力(iHc)の熱処理温度依存性を示す

図である。

【図5】 (C<sub>0.72</sub>F<sub>e0.28</sub>)<sub>81</sub>Sm<sub>12</sub>N<sub>b2B5</sub>、(C<sub>0.72</sub>F<sub>e0.28</sub>)<sub>79</sub>Sm<sub>12</sub>N<sub>b2B7</sub>及び(C<sub>0.72</sub>F<sub>e0.28</sub>)<sub>77</sub>Sm<sub>12</sub>N<sub>b2B9</sub>なる組成の薄帯試料の磁化(I<sub>1.5</sub>)、残留磁化(I<sub>r</sub>)、角形比(I<sub>r</sub>/I<sub>1.5</sub>)、保磁力(iH<sub>c</sub>)の熱処理温度依存性を示す図である。

【図6】 (C<sub>0.72</sub>F<sub>e0.28</sub>)<sub>81</sub>Sm<sub>12</sub>Z<sub>r2B5</sub>、(C<sub>0.72</sub>F<sub>e0.28</sub>)<sub>79</sub>Sm<sub>12</sub>Z<sub>r2B7</sub>及び(C<sub>0.72</sub>F<sub>e0.28</sub>)<sub>77</sub>Sm<sub>12</sub>Z<sub>r2B9</sub>なる組成の薄帯試料の磁化(I<sub>1.5</sub>)、残留磁化(I<sub>r</sub>)、角形比(I<sub>r</sub>/I<sub>1.5</sub>)、保磁力(iH<sub>c</sub>)の熱処理温度依存性を示す図である。

【図7】 (C<sub>0.72</sub>F<sub>e0.28</sub>)<sub>85</sub>Sm<sub>8</sub>Z<sub>r2B5</sub>、(C<sub>0.72</sub>F<sub>e0.28</sub>)<sub>83</sub>Sm<sub>8</sub>Z<sub>r2B7</sub>なる組成の薄帯試料の磁化(I<sub>1.5</sub>)、残留磁化(I<sub>r</sub>)、角形比(I<sub>r</sub>/I<sub>1.5</sub>)、保磁力(iH<sub>c</sub>)の熱処理温度依存性を示す図である。

【図8】 (C<sub>0.72</sub>F<sub>e0.28</sub>)<sub>79</sub>Sm<sub>14</sub>Z<sub>r2B5</sub>、(C<sub>0.72</sub>F<sub>e0.28</sub>)<sub>77</sub>Sm<sub>14</sub>Z<sub>r2B7</sub>及び(C<sub>0.72</sub>F<sub>e0.28</sub>)<sub>75</sub>Sm<sub>14</sub>Z<sub>r2B9</sub>なる組成の薄帯試料の磁化(I<sub>1.5</sub>)、残留磁化(I<sub>r</sub>)、角形比(I<sub>r</sub>/I<sub>1.5</sub>)、保磁力(iH<sub>c</sub>)の熱処理温度依存性を示す図である。

【図9】 (C<sub>0.72</sub>F<sub>e0.28</sub>)<sub>83</sub>Sm<sub>12</sub>B<sub>5</sub>、(C<sub>0.72</sub>F<sub>e0.28</sub>)<sub>81</sub>Sm<sub>12</sub>N<sub>b2B5</sub>及び(C<sub>0.72</sub>F<sub>e0.28</sub>)<sub>79</sub>Sm<sub>12</sub>N<sub>b4B5</sub>なる組成の薄帯試料の磁化(I<sub>1.5</sub>)、残留磁化(I<sub>r</sub>)、角形比(I<sub>r</sub>/I<sub>1.5</sub>)、保磁力(iH<sub>c</sub>)の熱処理温度依存性を示す図である。

【図10】 (C<sub>0.72</sub>F<sub>e0.28</sub>)<sub>81</sub>Sm<sub>12</sub>B<sub>7</sub>、(C<sub>0.72</sub>F<sub>e0.28</sub>)<sub>79</sub>Sm<sub>12</sub>N<sub>b2B7</sub>及び(C<sub>0.72</sub>F<sub>e0.28</sub>)<sub>77</sub>Sm<sub>12</sub>N<sub>b4B7</sub>なる組成の薄帯試料の磁化(I<sub>1.5</sub>)、残留磁化(I<sub>r</sub>)、角形比(I<sub>r</sub>/I<sub>1.5</sub>)、保磁力(iH<sub>c</sub>)の熱処理温度依存性を示す図である。

【図11】 (C<sub>0.72</sub>F<sub>e0.28</sub>)<sub>79</sub>Sm<sub>12</sub>N<sub>b2B7</sub>、(C<sub>0.66</sub>F<sub>e0.34</sub>)<sub>79</sub>Sm<sub>12</sub>N<sub>b2B7</sub>及び(C<sub>0.60</sub>F<sub>e0.40</sub>)<sub>79</sub>Sm<sub>12</sub>N<sub>b2B7</sub>なる組成の薄帯試料の磁化(I<sub>1.5</sub>)、残留磁化(I<sub>r</sub>)、角形比(I<sub>r</sub>/I<sub>1.5</sub>)、保磁力(iH<sub>c</sub>)の熱処理温度依存性を示す図である。

【図12】 (C<sub>0.72</sub>F<sub>e0.28</sub>)<sub>81</sub>Sm<sub>12</sub>N<sub>b2B5</sub>、(C<sub>0.66</sub>F<sub>e0.34</sub>)<sub>81</sub>Sm<sub>12</sub>N<sub>b2B5</sub>及び(C<sub>0.60</sub>F<sub>e0.40</sub>)<sub>81</sub>Sm<sub>12</sub>N<sub>b2B5</sub>なる組成の薄帯試料の磁化(I<sub>1.5</sub>)、残留磁化(I<sub>r</sub>)、角形比(I<sub>r</sub>/I<sub>1.5</sub>)、保磁力(iH<sub>c</sub>)の熱処理温度依存性を示す図である。

【図13】 (C<sub>0.72</sub>F<sub>e0.28</sub>)<sub>77</sub>Sm<sub>12</sub>Z<sub>r2B9</sub>なる組成の急冷薄帯を650~850°Cで熱処理して得られた薄帯試料のX線回折を測定した結果を示す図である。

【図14】 (C<sub>0.72</sub>F<sub>e0.28</sub>)<sub>81</sub>Sm<sub>12</sub>N<sub>b2B5</sub>なる組成の急冷薄帯を600~800°Cで熱処理して得られた薄帯試料のX線回折を測定した結果を示す図である。

【図15】 本発明の硬磁性材料のバルクを製造する際に用いた放電プラズマ焼結装置の一例の要部の構造を示す断面図である。

【図16】 図15に示す放電プラズマ焼結装置で原料粉末に印加するパルス電流波形の一例を示す図である。

【図17】 バルクを製造する際に、焼結圧力付加方向を説明するための図であって、(a)は4×4×4mmの大きさのバルクを示す斜視図であり、(b)は1×2×4mmの大きさのバルクを示す斜視図である。

【図18】 (C<sub>0.72</sub>F<sub>e0.28</sub>)<sub>77</sub>Sm<sub>12</sub>Z<sub>r2B9</sub>なる組成のバルク試料(4×4×4mm)のX軸方向に磁場を印加して測定したB-Hループを示す図である。

【図19】 (C<sub>0.72</sub>F<sub>e0.28</sub>)<sub>77</sub>Sm<sub>12</sub>Z<sub>r2B9</sub>なる組成のバルク試料(4×4×4mm)のY軸方向に磁場を印加して測定したB-Hループを示す図である。

【図20】 (C<sub>0.72</sub>F<sub>e0.28</sub>)<sub>77</sub>Sm<sub>12</sub>Z<sub>r2B9</sub>なる組成のバルク試料(4×4×4mm)のZ軸方向に磁場を印加して測定したB-Hループを示す図である。

【図21】 (C<sub>0.72</sub>F<sub>e0.28</sub>)<sub>79</sub>Sm<sub>12</sub>Z<sub>r2B7</sub>なる組成のバルク試料(4×4×4mm)のX軸方向に磁場を印加して測定したB-Hループを示す図である。

【図22】 (C<sub>0.72</sub>F<sub>e0.28</sub>)<sub>79</sub>Sm<sub>12</sub>Z<sub>r2B7</sub>なる組成のバルク試料(4×4×4mm)のY軸方向に磁場を印加して測定したB-Hループを示す図である。

【図23】 (C<sub>0.72</sub>F<sub>e0.28</sub>)<sub>79</sub>Sm<sub>12</sub>Z<sub>r2B7</sub>なる組成のバルク試料(4×4×4mm)のZ軸方向に磁場を印加して測定したB-Hループを示す図である。

【図24】 (C<sub>0.72</sub>F<sub>e0.28</sub>)<sub>77</sub>Sm<sub>12</sub>Z<sub>r2B9</sub>なる組成のバルク試料(1×2×4mm)のZ軸方向に磁場を印加して測定したB-Hループを示す図である。

【図25】 (C<sub>0.72</sub>F<sub>e0.28</sub>)<sub>79</sub>Sm<sub>12</sub>Z<sub>r2B7</sub>なる組成のバルク試料(1×2×4mm)のZ軸方向に磁場を印加して測定したB-Hループを示す図である。

【図26】 (C<sub>0.1-f</sub>F<sub>e f</sub>)<sub>86-y</sub>Sm<sub>12</sub>N<sub>b2By</sub>(y=5, 7)なる組成の薄帯試料の磁化(I<sub>1.5</sub>)、残留磁化(I<sub>r</sub>)、保磁力(iH<sub>c</sub>)のFe濃度(f)の依存性を示す図である。

【図27】 (C<sub>0.72</sub>F<sub>e0.28</sub>)<sub>88-x-y</sub>Sm<sub>12</sub>N<sub>b<sub>x</sub>y</sub>(y=5, 7)なる組成の薄帯試料の磁化(I<sub>1.5</sub>)、残留磁化(I<sub>r</sub>)、保磁力(iH<sub>c</sub>)のNb濃度(x)の依存性を示す図である。

【図28】 (C<sub>0.72</sub>F<sub>e0.28</sub>)<sub>98-x-y</sub>Sm<sub>y</sub>N<sub>b2B<sub>x</sub></sub>(y=8, 10, 12)なる組成の薄帯試料の磁化(I<sub>1.5</sub>)、残留磁化(I<sub>r</sub>)、保磁力(iH<sub>c</sub>)のB濃度(x)の依存性を示す図である。

【図29】 (C<sub>0.72</sub>F<sub>e0.28</sub>)<sub>98-x-y</sub>Sm<sub>y</sub>Z<sub>r2B</sub>(y=5, 7)なる組成の薄帯試料の磁化(I<sub>1.5</sub>)、残留磁化(I<sub>r</sub>)、保磁力(iH<sub>c</sub>)のZ濃度(x)の依存性を示す図である。

31

$x$  ( $y = 8, 10, 12, 14$ ) なる組成の薄帯試料の磁化 ( $I_{1.5}$ )、残留磁化 ( $I_r$ )、保磁力 ( $iHc$ ) の  $B$  濃度 ( $x$ ) の依存性を示す図である。

【図 30】 ( $\text{Co}_{0.72}\text{Fe}_{0.28}$ )  $79\text{Nb}_2\text{Sm}_{12}\text{B}_7$  なる組成の薄帯試料の X 線回折分析の結果を示す図である。

【図 31】 ( $\text{Co}_{0.72}\text{Fe}_{0.28}$ )  $81\text{Nb}_2\text{Sm}_{12}\text{B}_5$ 、  
( $\text{Co}_{0.72}\text{Fe}_{0.28}$ )  $79\text{Nb}_2\text{Sm}_{12}\text{B}_7$  及び ( $\text{Co}_{0.72}\text{Fe}_{0.28}$ )  $80\text{Nb}_2\text{Sm}_{13}\text{B}_5$  なる組成の急冷薄帯の DS 曲線を示す図である。

【図 32】 ( $\text{Co}_{0.72}\text{Fe}_{0.28}$ )  $81\text{Nb}_2\text{Sm}_{12}\text{B}_5$  及び ( $\text{Co}_{0.72}\text{Fe}_{0.28}$ )  $79\text{Nb}_2\text{Sm}_{12}\text{B}_7$  なる組成の薄帯試料の残留磁化 ( $I_r$ )、角形比 ( $I_r/I_s$ ) 及び保磁力 ( $iHc$ ) の熱処理温度依存性を示す図である。

【図 33】 ( $\text{Co}_{0.72}\text{Fe}_{0.28}$ )  $81\text{Nb}_2\text{Sm}_{12}\text{B}_5$  及び ( $\text{Co}_{0.72}\text{Fe}_{0.28}$ )  $79\text{Nb}_2\text{Sm}_{12}\text{B}_7$  なる組成の薄帯試料の磁化曲線 (B-H ループ) を示す図である。

【図 34】 ( $\text{Co}_{0.72}\text{Fe}_{0.28}$ )  $98-y-t\text{Nb}_2\text{Sm}_y\text{B}_t$  (但し、 $y = 1.1 \sim 1.6$  原子%、 $t = 3 \sim 9$  原子%) なる組成の薄帯試料の保磁力 ( $iHc$ ) 及び残留磁化 ( $I_r$ ) を示す図である。

【図 35】 ( $\text{Co}_{0.72}\text{Fe}_{0.28}$ )  $98-y-t\text{Nb}_2\text{Sm}_y\text{B}_t$  (但し、 $y = 1.1 \sim 1.6$  原子%、 $t = 3 \sim 9$  原子%) なる組成の薄帯試料の最大磁気エネルギー積 ( $(BH)_{max}$ ) を示す図である。

32

【図 36】 ( $\text{Co}_{0.72}\text{Fe}_{0.28}$ )  $79\text{Nb}_2\text{Sm}_{12}\text{B}_7$  なる組成の薄帯試料の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真である。

【図 37】 図 36 における結晶質相 1 の電子線回折の結果を示す図である。

【図 38】 図 36 における結晶質相 2 の電子線回折の結果を示す図である。

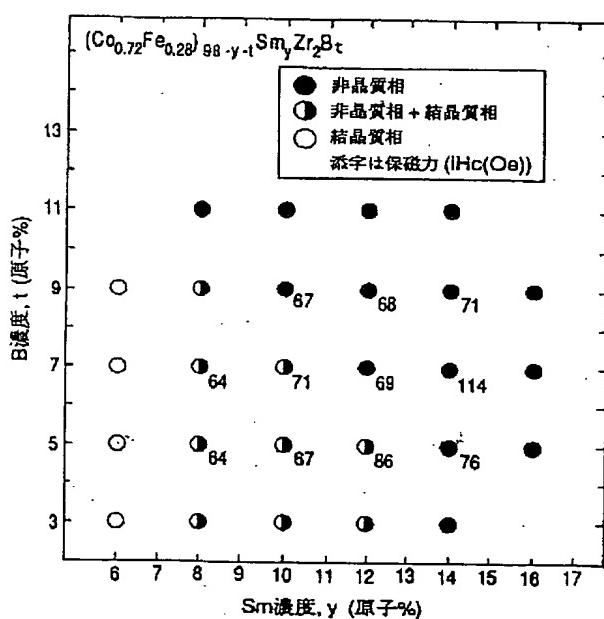
【図 39】 図 36 における非晶質相 3 の電子線回折の結果を示す図である。

10 【図 40】 ( $\text{Co}_{0.72}\text{Fe}_{0.28}$ )  $81\text{Nb}_{12}\text{N}_2\text{B}_5$ 、  
( $\text{Co}_{0.72}\text{Fe}_{0.28}$ )  $79\text{Nb}_{12}\text{N}_2\text{B}_7$  及び ( $\text{Co}_{0.72}\text{Fe}_{0.28}$ )  $80\text{Nb}_{13}\text{N}_2\text{B}_5$  なる組成の  $4 \times 4 \times 4$  mm の立方体状のバルク試料の残留磁化 ( $I_r$ )、角形比 ( $I_r/I_{1.5}$ ) 及び保磁力 ( $iHc$ ) の  $Nb$  濃度依存性を示す図である。

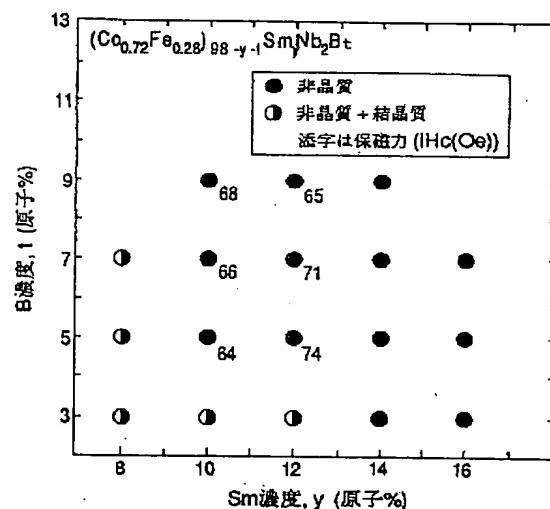
#### 【符号の説明】

- 1 ダイス
- 2 上パンチ
- 3 下パンチ
- 4 基台
- 5 基台
- 6 合金粉末
- 7 熱電対
- 8 外枠ダイス

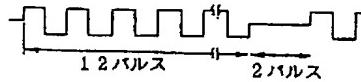
【図 1】



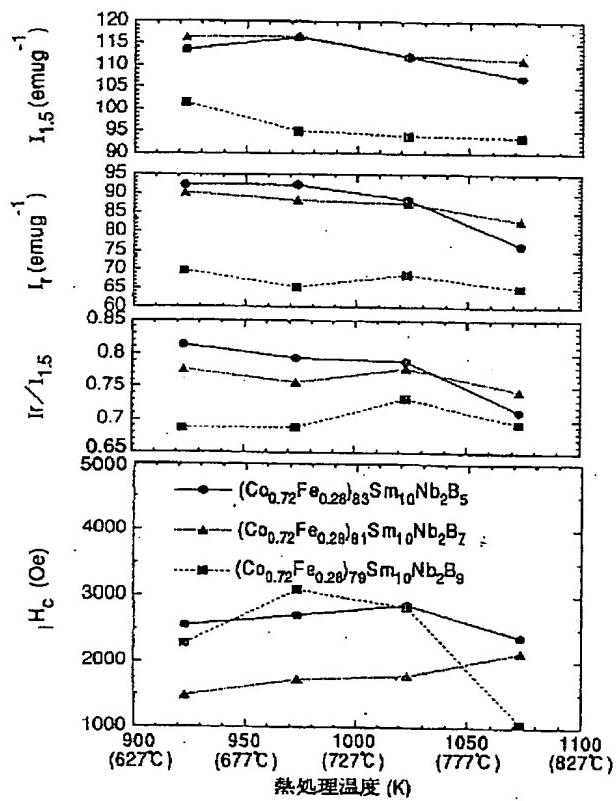
【図 2】



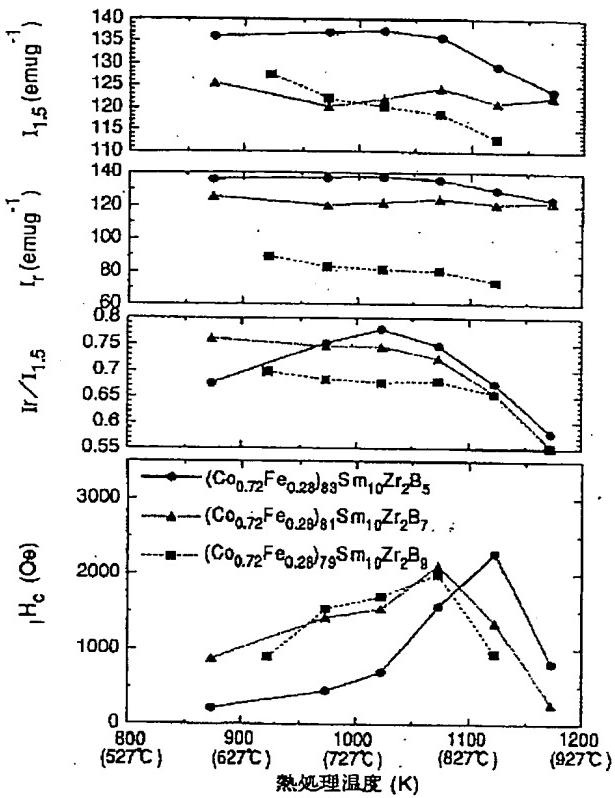
【図 16】



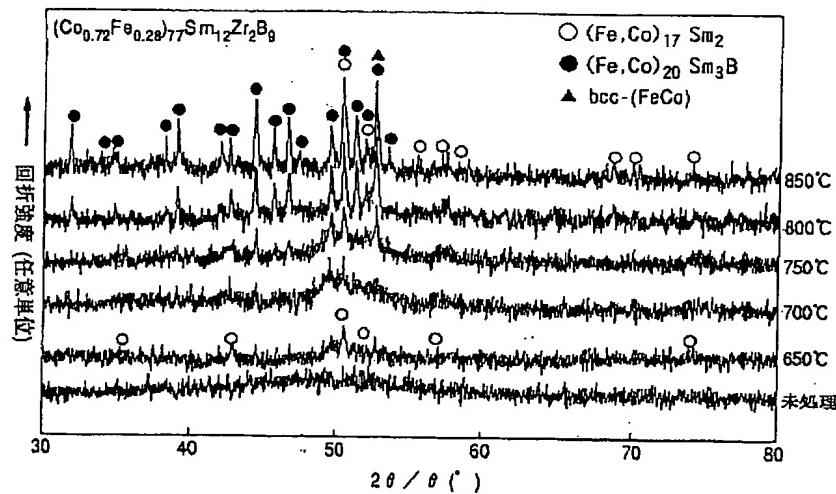
【図3】



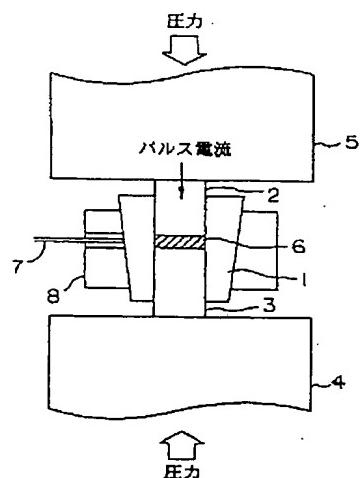
【図4】



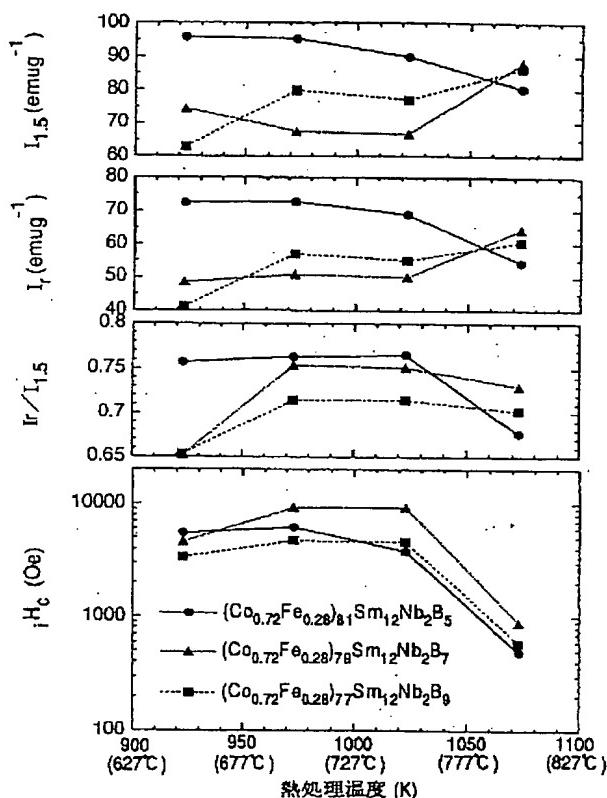
【図13】



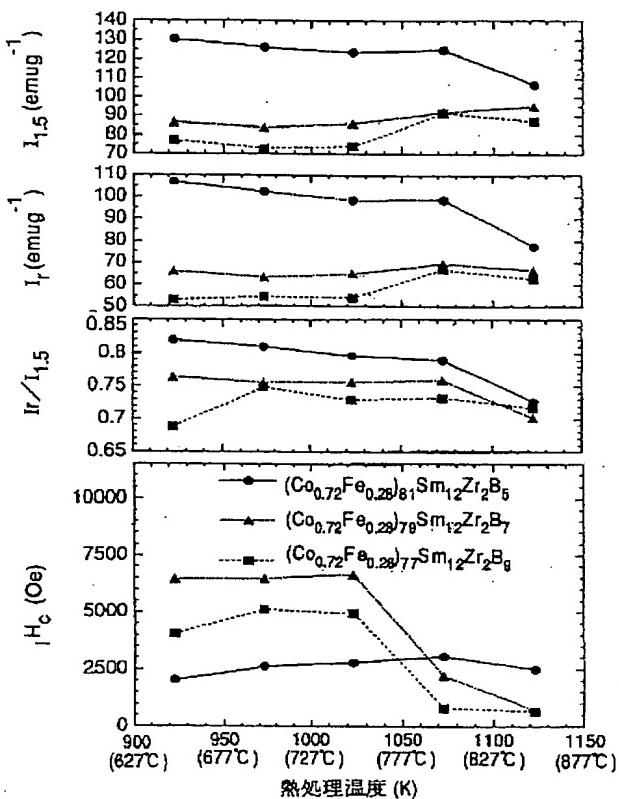
【図15】



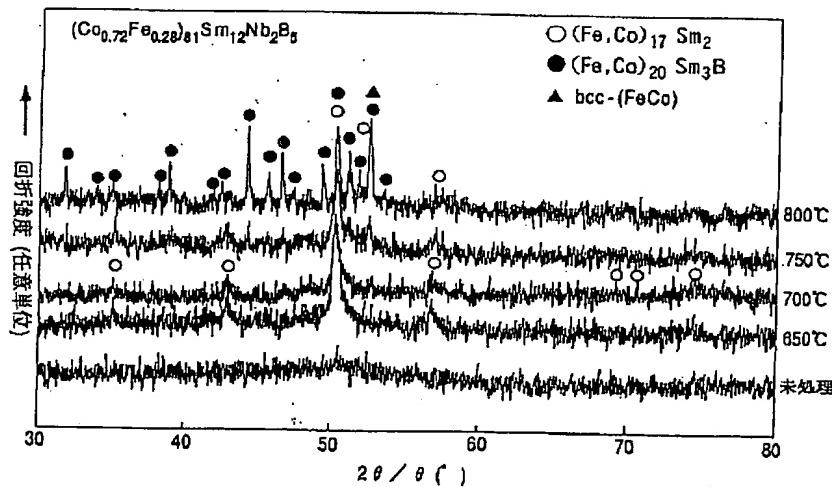
[図5]



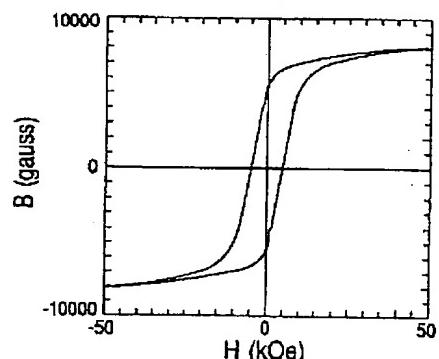
[図6]



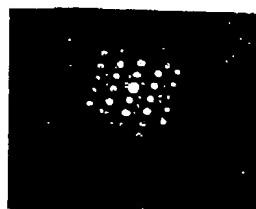
[図14]



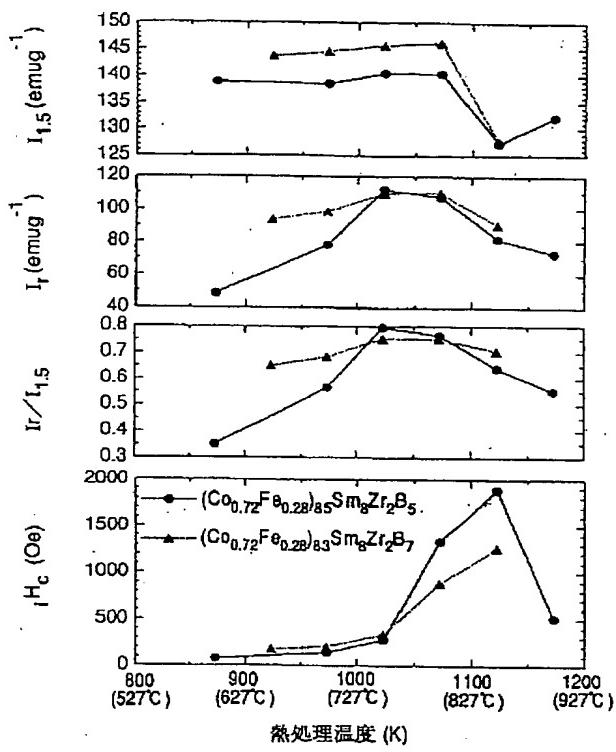
[図18]



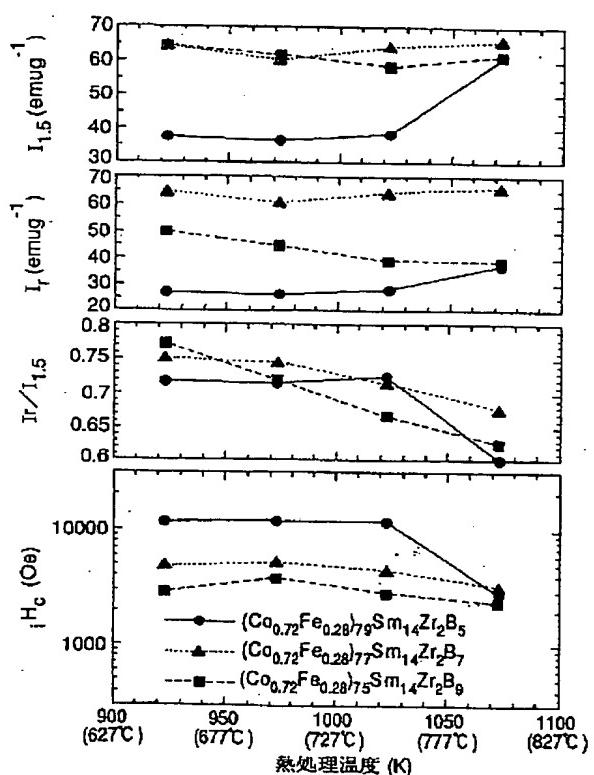
[図37]



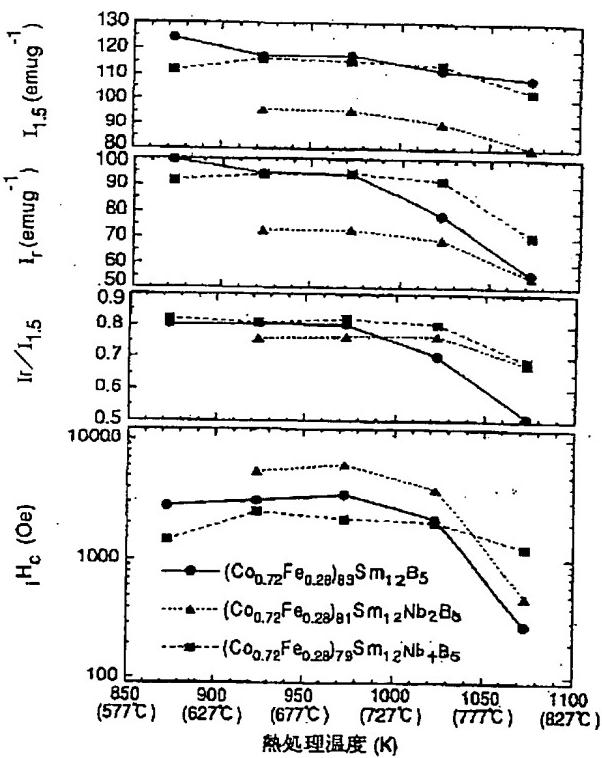
[図7]



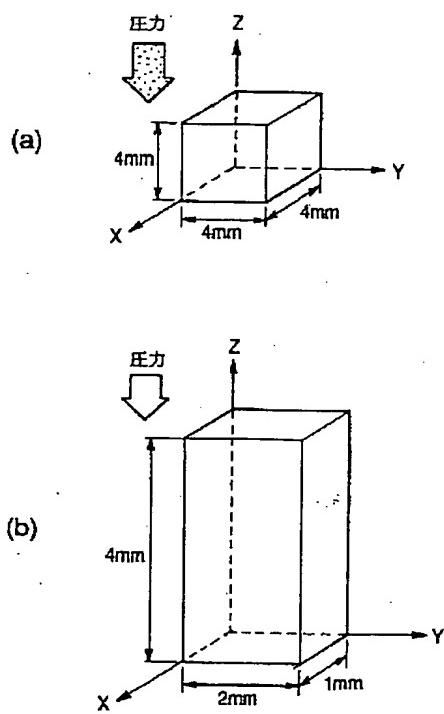
[図8]



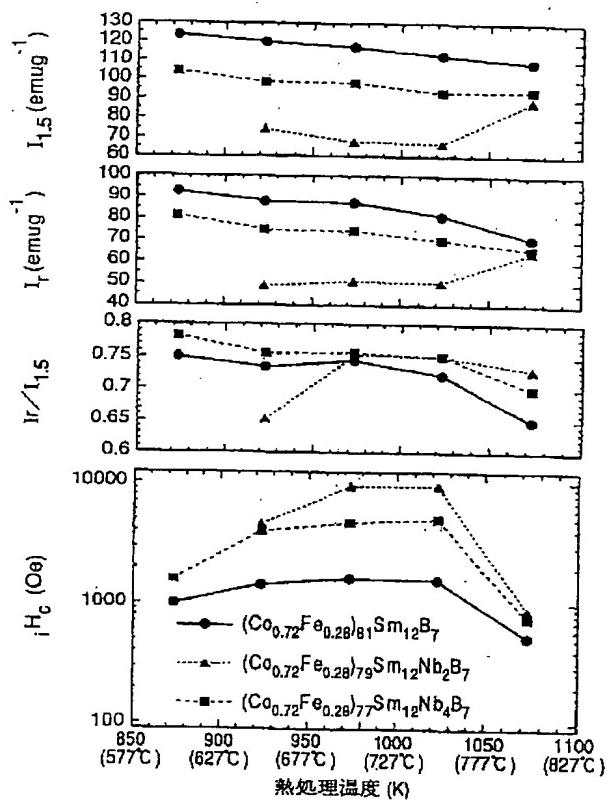
[図9]



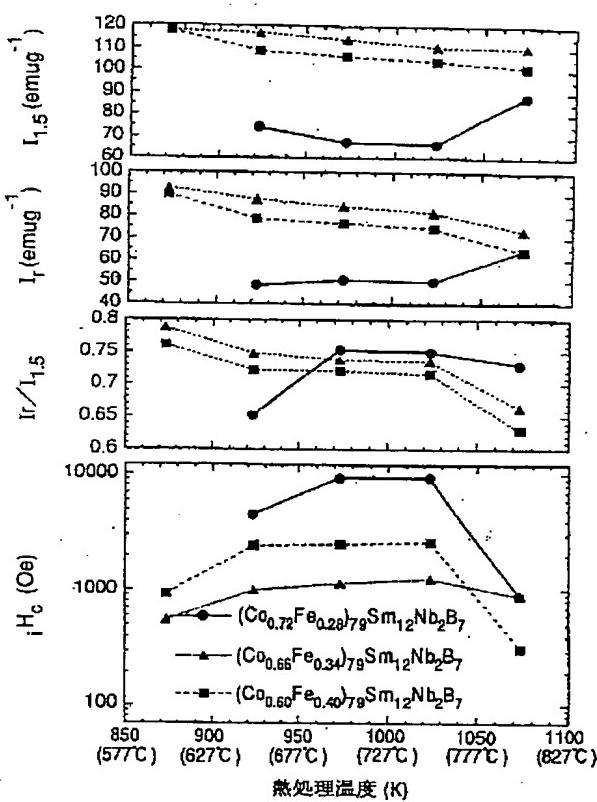
[図17]



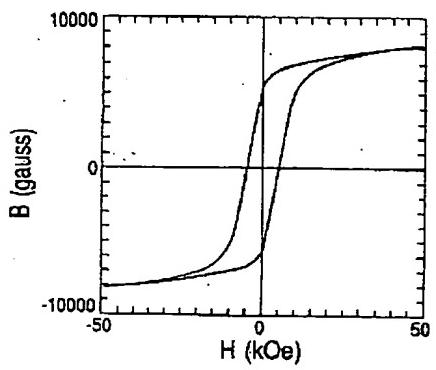
【図10】



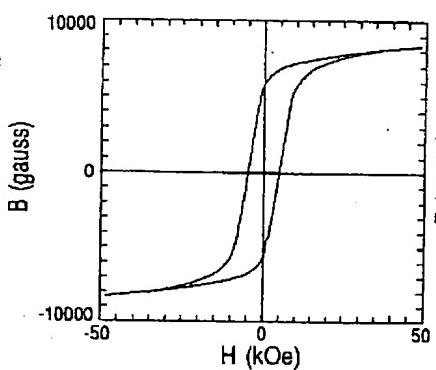
【図11】



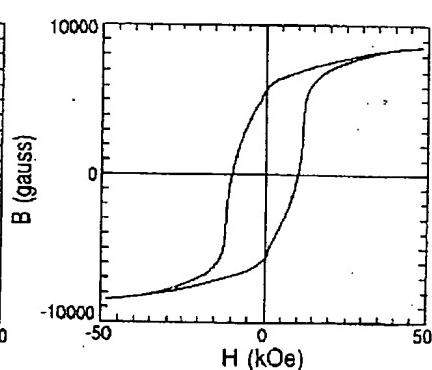
【図19】



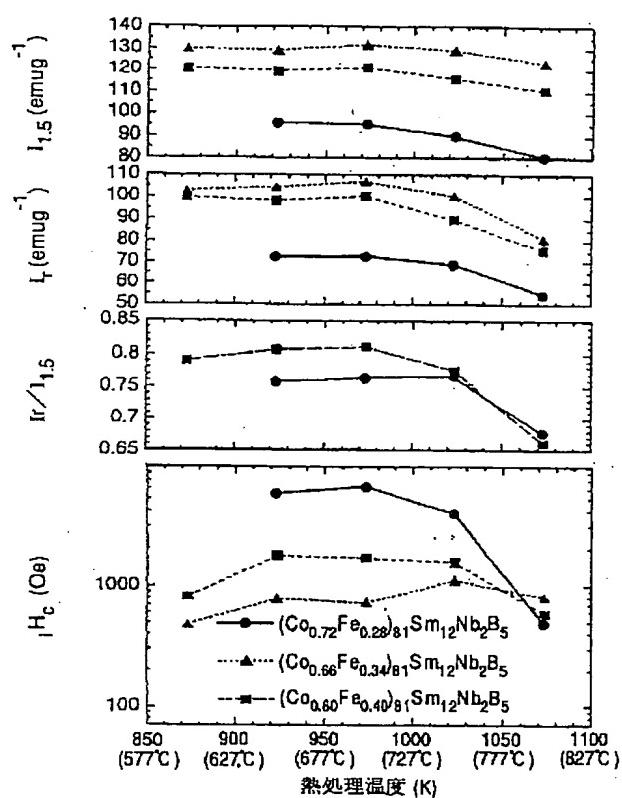
【図20】



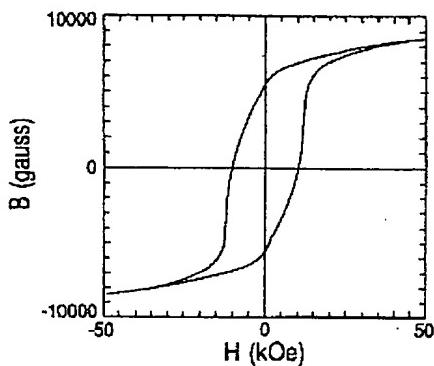
【図21】



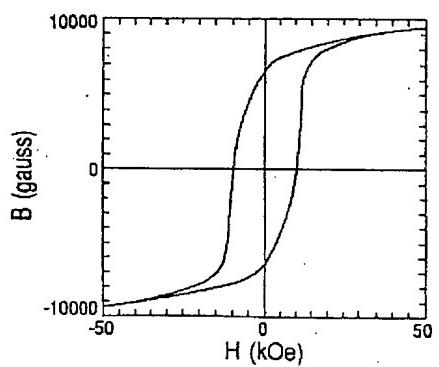
【図12】



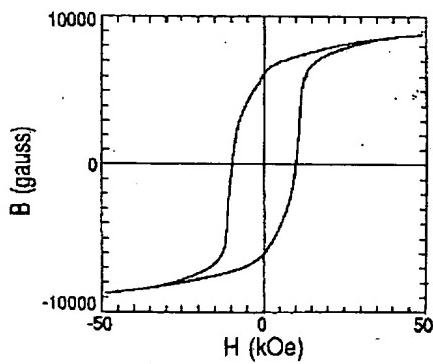
【図22】



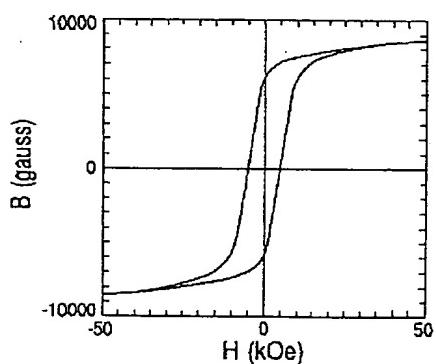
【図25】



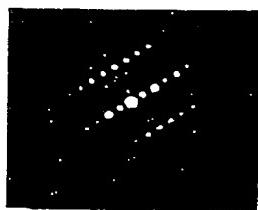
【図23】



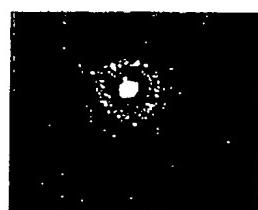
【図24】



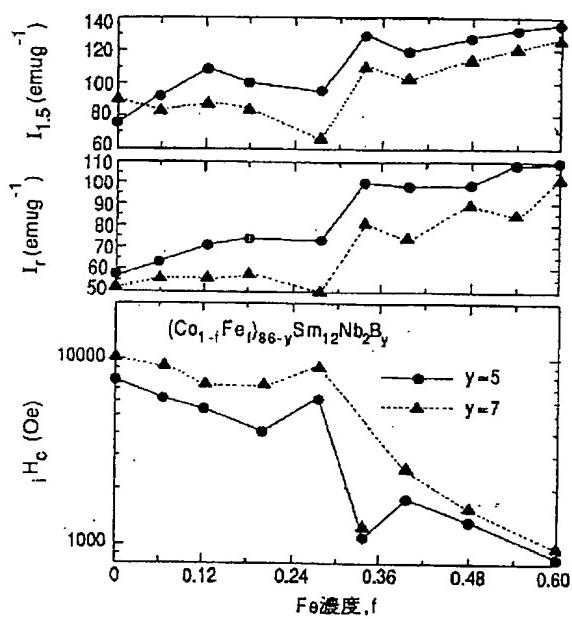
【図38】



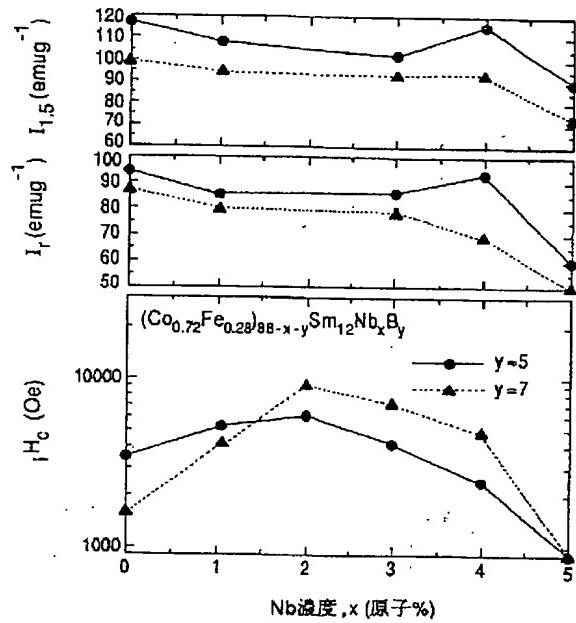
【図39】



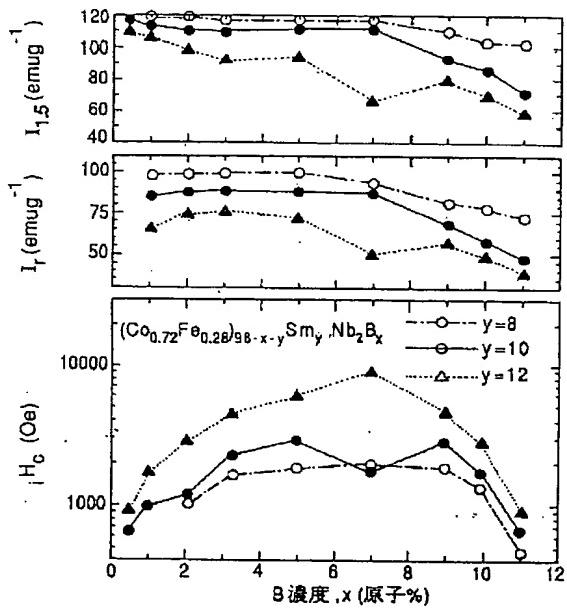
【図26】



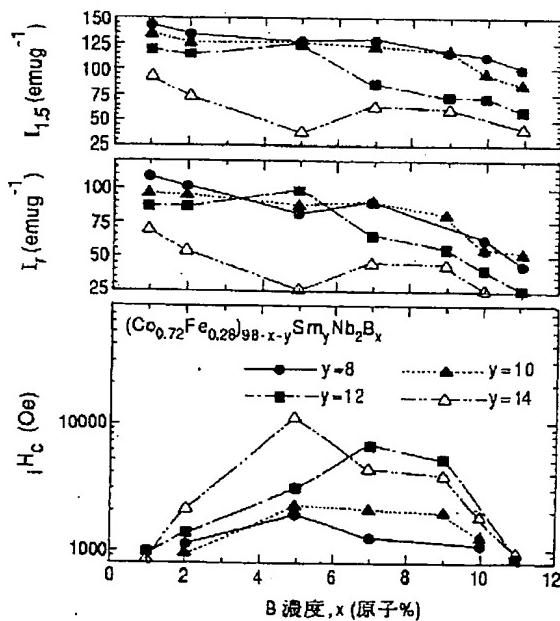
【図27】



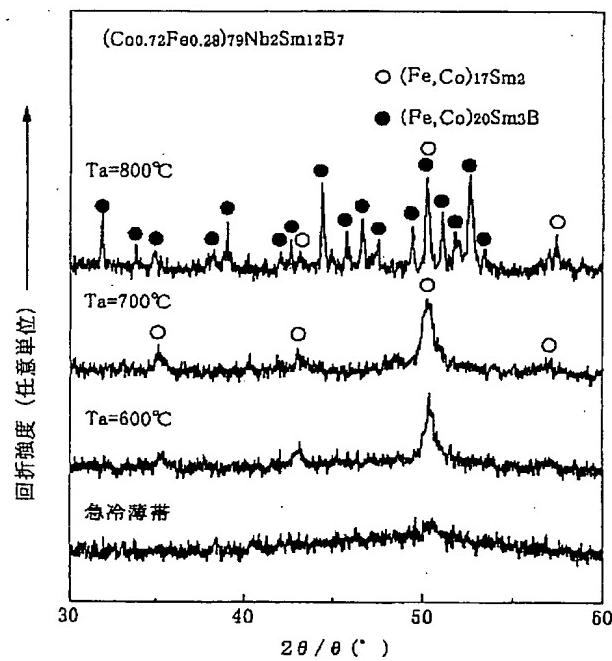
【図28】



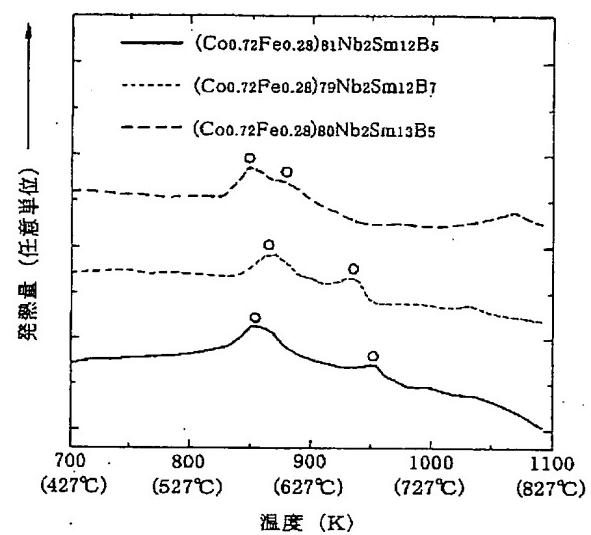
【図29】



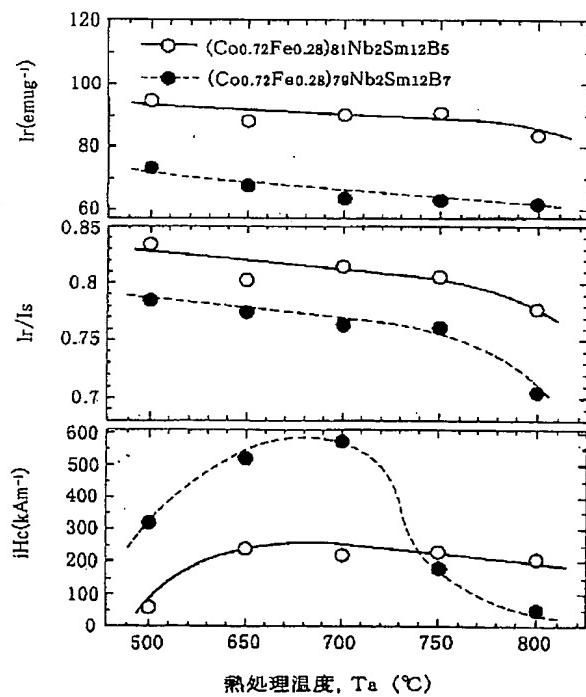
【図30】



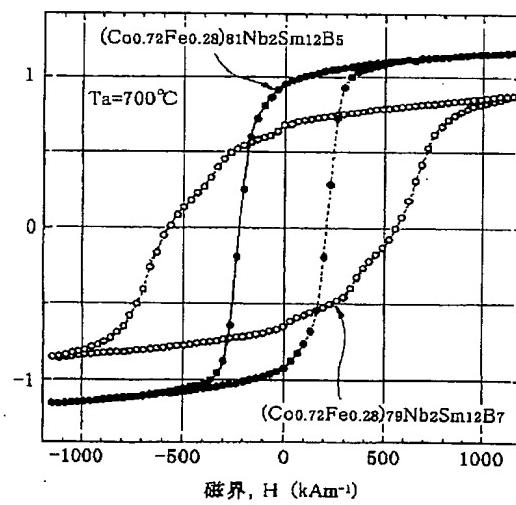
【図31】



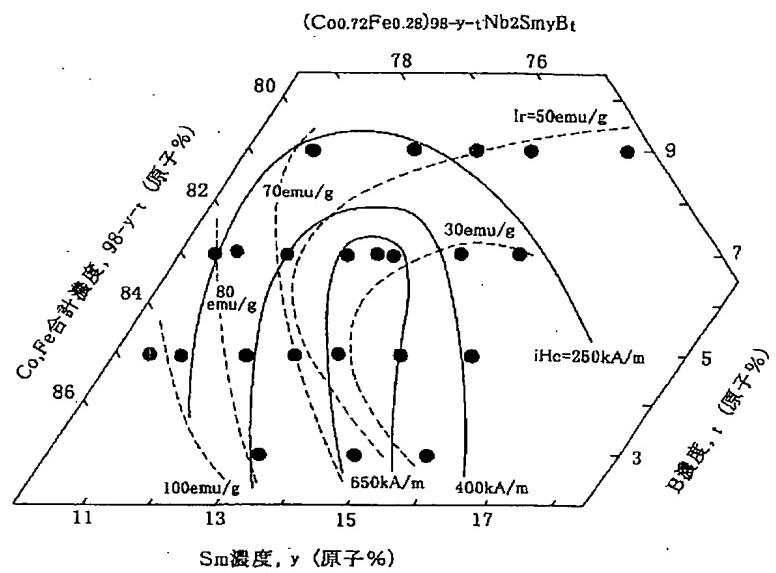
【図32】



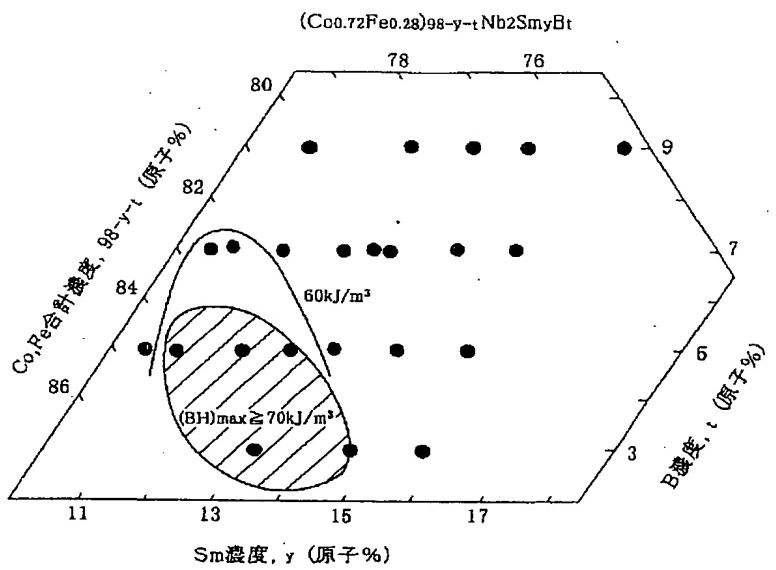
【図33】



【図34】



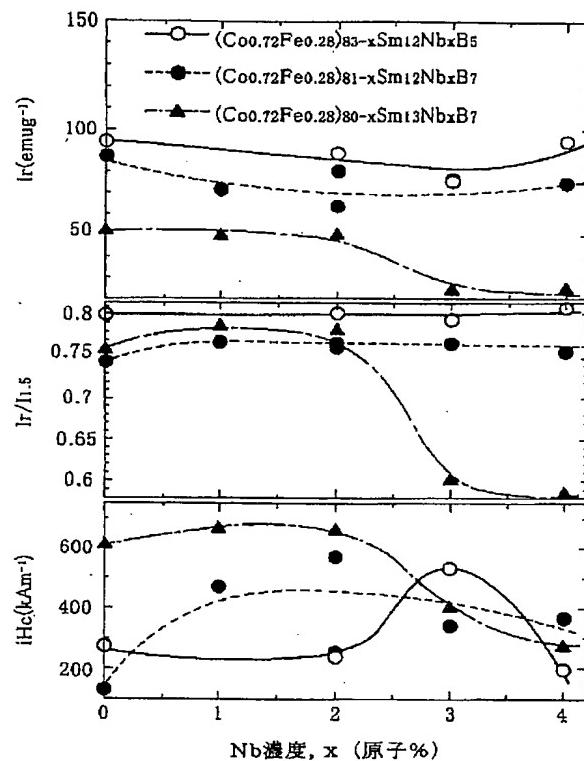
【図35】



[図36]



[図40]



フロントページの続き

(72)発明者 牧野 彰宏  
東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルブ  
ス電気株式会社内

(72)発明者 畑内 隆史  
東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルブ  
ス電気株式会社内

(72)発明者 山本 豊  
東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルブ  
ス電気株式会社内

(72)発明者 井上 明久  
宮城県仙台市青葉区川内元支倉35番地 川  
内住宅11-806

Fターム(参考) 5E040 AA06 AA19 BD00 BD01 BD03  
CA01 HB11 NN01 NN06 NN15